

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212142

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

C07C 69/26

C07C 67/60

C07C 69/30

C07C 69/33

G03G 9/08

(21)Application number : 2001-005761

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 12.01.2001

(72)Inventor : KADA KOJI  
SAWADA KOHEI  
ONODERA SHO

(54) ESTER WAX AND TONER USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a synthetic ester wax that has the sharp-melting melt behavior and provide a toner that includes the synthetic wax, has excellent blocking resistance and storage stability, additionally excellent color reproducibility, fixity and offset. resistance.

SOLUTION: The objective ester wax is obtained by condensation reactions of a straight-chain saturated monocarboxylic acid which is selected from 14-30 carbon compounds where the one component selected therefrom occupies  $\geq 60$  wt.% with straight-chain saturated monohydric alcohol which is selected from 14-30 carbon compounds where one component selected therefrom occupies  $\geq 60$  wt.% or with a polyhydric (di to hexa) alcohol which is selected from 2-30C compounds where one component selected therefrom occupies  $\geq 80$  wt.%. In the differential thermal analysis curve, the maximum peak temperature is in the range of 55-90° C, and the hydroxy value is  $\leq 5$  mg KOH. The objective toner characteristically includes the ester wax.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-212142

(P2002-212142A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

C 0 7 C 69/26

C 0 7 C 69/26

2 H 0 0 5

67/60

67/60

4 H 0 0 6

69/30

69/30

69/33

69/33

G 0 3 G 9/08

3 6 5

G 0 3 G 9/08

3 6 5

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2001-5761 (P2001-5761)

(22) 出願日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 加田 幸司

兵庫県尼崎市大庄西町4-12-1

(72) 発明者 澤田 公平

兵庫県西宮市東鳴尾町1-1-13-507

(72) 発明者 小野寺 祥

兵庫県西宮市池開町9-2-402

(74) 代理人 100104673

弁理士 南條 博道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステルワックスおよび該ワックスを用いたトナー

(57) 【要約】

【課題】 シャープメルトな融解特性を有する合成エステルワックス、および該エステルワックスを含み、耐ブロッキング性および保存安定性に優れ、さらに色再現性、定着性、および耐オフセット性のいずれもが優れたトナーを提供すること。

【解決手段】 炭素数14~30の中から選ばれ、その1成分が60重量%以上である直鎖飽和モノカルボン酸と、炭素数14~30の中から選ばれその1成分が60重量%以上である直鎖飽和一価アルコール、あるいは炭素数2~30の中から選ばれ、その1成分が80重量%以上である2~6価の多価アルコールとの縮合反応により得られ、示差熱曲線において、極大ピークの温度が55℃~90℃の範囲にあり、酸価が3mg KOH/g以下、かつ水酸基価が5mg KOH/g以下である、エステルワックス；および該エステルワックスを含有するトナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数14～30の中から選ばれ、その1成分が60重量%以上である直鎖飽和モノカルボン酸と、炭素数14～30の中から選ばれその1成分が60重量%以上である直鎖飽和一価アルコール、あるいは炭素数2～30の中から選ばれ、その1成分が80重量%以上である2～6価の多価アルコールとの縮合反応により得られ、示差熱曲線において、極大ピークの温度が55℃～90℃の範囲にあり、酸価が3mg KOH/g以下、かつ水酸基価が5mg KOH/g以下である、エステルワックス。

【請求項2】 前記示差熱曲線における極大ピークの温度から低温側7℃および高温側3℃の合計10℃の範囲に総ピーク面積の80%以上を有する、請求項1に記載のエステルワックス。

【請求項3】 前記示差熱曲線における融解開始温度から極大ピーク温度までの範囲のピーク面積のうち、低温側4分の3の温度領域に対応するピーク面積が全体の35%以下である請求項1または2に記載のエステルワックス。

【請求項4】 前記示差熱曲線における極大ピークの半値幅が5℃以下である、請求項1から3のいずれかの項に記載のエステルワックス。

【請求項5】 炭素数14～30の中から選ばれその1成分が60重量%以上である直鎖飽和モノカルボン酸と、炭素数14～30の中から選ばれその1成分が60重量%以上である直鎖飽和一価アルコール、あるいは炭素数2～30の中から選ばれ、その1成分が80重量%以上である2～6価の多価アルコールとの縮合反応によりエステル化粗生成物を得ること、および該エステル化粗生成物100重量部に対して、炭化水素溶媒を5～100重量部の割合で添加し、アルカリ水溶液を用いて脱酸することを含むプロセスにより得られる、エステルワックス。

【請求項6】 前記炭化水素溶媒に加えてさらに炭素数1～3のアルコール溶媒を、前記エステル化粗生成物100重量部に対して3～50重量部の割合で添加し、前記アルカリ水溶液を用いた脱酸を行なうことを含むプロセスにより得られる、請求項5に記載のエステルワックス。

【請求項7】 炭素数14～30の中から選ばれ、その1成分が60重量%以上である直鎖飽和モノカルボン酸と、炭素数14～30の中から選ばれその1成分が60重量%以上である直鎖飽和一価アルコール、あるいは炭素数2～30の中から選ばれ、その1成分が80重量%以上である2～6価の多価アルコールとの縮合反応によりエステル化組成物を得ること、および該エステル化組成物100重量部に対して、該エステル化組成物の融解温度を超える温度であって300℃以下の温度の沸点を有し、かつ比重が0.9以上の水溶性有機溶剤を3～5

0重量部の割合で添加し、アルカリ水溶液を用いて脱酸すること、

を含むプロセスにより得られるエステルワックス。

【請求項8】 結着樹脂100重量部に対して、請求項1から7のいずれかに記載のエステルワックスを0.1～40重量部含有している、トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、複写機、レーザープリンタなどの電子写真法や静電記録法等で形成される静電荷像の現像に好適に用いられるエステルワックス、および該ワックスを含有するトナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 複写機などの事務処理用複写機に使用されている電子写真技術は、米国特許2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報、および特公昭43-24748号公報等に記載の電子写真法を基に開発されてきた。電子写真法とは、画像情報から静電潜像を経由して可視画像を形成する方法である。具体的には、感光体上に形成された静電潜像に着色微粉末を含む樹脂粉を付着させトナー像とし、これを紙やOHPシート等の記録媒体上に転写した後、加熱や加圧等によって複写画像を長期間にわたり若しくは半永久的に定着させる方法である。

【0003】 近年、複写機は高速化、小型化、カラー化、および低温定着化が志向されており、これらの要請にこたえるために、複写機の装置上の改良のみではなく、それに使用されるトナーについても、高性能なものが要求されている。将来制定される省エネルギー法に対応するためには、装置全体の消費電力の低減、特に、定着装置の消費電力の低減という観点から、定着温度の低温化は今後避けては通れない。また、環境汚染防止の観点からは、加熱時における昇華物の発生の抑制が望まれている。

【0004】 最近では、上記の要求に対応できる定着工程として、熱効率が良く、コンパクトな機構にする事が可能なローラ定着方式や、高速にも対応できるフラッシュ定着方式が好ましく用いられている。

【0005】 しかしながら、フラッシュ定着方式では、トナーに瞬間的に高熱がかかるため昇華物がより多く発生する事がある。また、加熱ローラ定着方式では、加熱ローラ表面と紙面上のトナー画像が接触するために、トナーが加熱ローラ表面に付着し、続いて送られてくる記録媒体に転写して画像を汚す、いわゆるオフセット現象が発生する。

【0006】 加熱ローラ方式におけるオフセット現象を防止するために、特開昭57-37353号公報においてはトナーに含有される樹脂として三次元網目構造を有するポリエステル樹脂の使用が提案されている。しかしながらこの種のポリエステル樹脂は、構造上未反応の水

酸基やカルボキシル基が樹脂内部に包含されているため、繰り返し複写した場合、トナーの帯電量が周囲の湿度などで大きく変動するといった問題が生じる。そのため、画像濃度の低下、かぶり等の画像汚れを引き起こし、十分な信頼性が得られない。また、特公昭52-3304号公報、特公昭52-3305号公報、および特開昭57-572574号公報には、トナー中にポリエチレンやポリプロピレン等を離型剤として配合することにより、トナーの離型性を向上させる方法が提案されている。しかしながら、これら離型剤を含有させると、トナーの融点が高くなり、低い定着温度で定着した場合、転写紙への十分な定着強度を得ることができないという問題がある。

【0007】また、天然ワックスを用い、トナーの特性を改善する試みが成されている。例えば、特開平1-185660号公報、特開平1-185661号公報、特開平1-185662号公報、特開平1-185663号公報には、カルナウバワックスやモンタン系ワックスをトナーに内添させる方法が提案されている。しかしながら上記のワックスは、通常遊離アルコールや遊離脂肪酸を10重量%以上含んでおり、さらに樹脂分や着色成分が含まれているので、シャープメルトな融解特性を有していない。特に55℃以下において融解する成分がワックス中に存在するため、保存条件下ならびに使用環境下においてトナー表面が一部融解し、トナーのブロッキングが発生してしまう。しかも、このようなエステルワックスを内添したトナーは、熱を加えた際の融解性および原稿像を複写した際の色再現性が不十分である。上記ワックス中に存在する着色成分は、OHPシート上における色再現性を悪化させる原因となるため、このようなワックスを含むトナーは、高画質化の要求に十分対応できない。さらに、フラッシュ定着方式においては、ワックスに含有される不純物由来の昇華物が定着工程時に発生し、環境汚染を引き起こす場合がある。

【0008】近年、カルナバワックスやモンタン系ワックスに代わり、品質が均一で、かつ供給安定性がよい、合成ワックスが注目されている。特開平7-98511号公報、特開平8-50367号公報、特開平8-50368号公報、特開平8-297376号公報、特開平11-160909号公報、特開2000-19768号公報、特開2000-56505号公報、および特許2949558号公報では、一価アルコールあるいは多価アルコールと直鎖飽和脂肪酸のエステル化合物がトナー用ワックスとして使用されている。

【0009】エステル化合物の合成の際、最終生成物の酸価を低く押さえるには、アルコールを過剰に用いなければならない。結果として最終生成物中には原料アルコールが残存してしまう。逆に、水酸基価を低く押さえるには、脂肪酸を過剰に用いなければならない。結果として最終生成物中には原料脂肪酸が残存してしまう。

【0010】このように、上記公報記載の合成エステルワックスには、原料脂肪酸および原料アルコール、さらには合成の際の触媒が含まれているため、シャープメルトな融解挙動を示さない。トナー中にこのような合成エステルワックスを含有している場合、該トナーの耐ブロッキング性、保存安定性および耐オフセット性が不十分である。また、トナー混練時には、ワックス中の原料脂肪酸および原料アルコールが酸化劣化を受け、トナー自身の変色および臭気の発生などの問題が発生する。さらには、原料脂肪酸および原料アルコールの分解により発生した成分が昇華物となり、それを捕捉するためのフィルターの目詰まりが早くなるという問題も併発する。

【0011】以上のように、従来のトナー用エステルワックスは、トナー用離型剤として十分に機能するものではなく、また信頼性の点から十分に満足できるものではない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、含有されている原料脂肪酸および原料アルコールが少なく、シャープメルトな融解特性を有する合成エステルワックスを提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は上記エステルワックスを含有することにより、耐ブロッキング性と保存安定性とを有し、さらに色再現性、定着性、および耐オフセット性がともに優れたトナーを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題について鋭意検討を重ねた結果、所定の炭素数を有するモノカルボン酸と一価あるいは多価アルコールとから合成され、かつ所定の化学特性値を有するエステルワックスが、鋭敏な熱融解挙動を有するため、これをトナーに使用することにより、耐ブロッキング性および耐オフセット性の向上、昇華物質の低減などの諸問題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】本発明のエステルワックスは、炭素数14~30の中から選ばれ、その1成分が60重量%以上である直鎖飽和モノカルボン酸と、炭素数14~30の中から選ばれその1成分が60重量%以上である直鎖飽和一価アルコール、あるいは炭素数2~30の中から選ばれ、その1成分が80重量%以上である2~6価の多価アルコールとの縮合反応により得られ、示差熱曲線において、極大ピークの温度が55℃~90℃の範囲にあり、酸価が3mg KOH/g以下、かつ水酸基価が5mg KOH/g以下である。

【0016】好適な実施態様においては、上記エステルワックスは、示差熱曲線における極大ピークの温度から低温側7℃および高温側3℃の合計10℃の範囲に総ピーク面積の80%以上を有する。

【0017】好適な実施態様においては、上記エステルワックスは、示差熱曲線における融解開始温度から極大

ピーク温度までの範囲のピーク面積のうち、低温側4分の3の温度領域に対応するピーク面積が全体の35%以下である。

【0018】好適な実施態様においては、上記エステルワックスは、示差熱曲線における極大ピークの半値幅が5℃以下である。

【0019】本発明のエステルワックスは、炭素数14～30の中から選ばれその1成分が60重量%以上である直鎖飽和モノカルボン酸と、炭素数14～30の中から選ばれその1成分が60重量%以上である直鎖飽和一価アルコール、あるいは炭素数2～30の中から選ばれ、その1成分が80重量%以上である2～6価の多価アルコールとの縮合反応によりエステル化粗生成物を得ること；および該エステル化粗生成物100重量部に対して、炭化水素溶媒を5～100重量部の割合で添加し、アルカリ水溶液を用いて脱酸することを含むプロセスにより得られる。

【0020】好適な実施態様においては、このエステルワックスは、上記炭化水素溶媒に加えてさらに炭素数1～3のアルコール溶媒を、上記エステル化粗生成物100重量部に対して3～50重量部の割合で添加し、上記アルカリ水溶液を用いた脱酸を行なうことを含むプロセスにより得られる。

【0021】本発明のエステルワックスは、炭素数14～30の中から選ばれ、その1成分が60重量%以上である直鎖飽和モノカルボン酸と、炭素数14～30の中から選ばれその1成分が60重量%以上である直鎖飽和一価アルコール、あるいは炭素数2～30の中から選ばれ、その1成分が80重量%以上である2～6価の多価アルコールとの縮合反応によりエステル化組成物を得ること；および該エステル化組成物100重量部に対して、該エステル化組成物の融解温度を超える温度であって300℃以下の温度の沸点を有し、かつ比重が0.9以上の水溶性有機溶剤を3～50重量部の割合で添加し、アルカリ水溶液を用いて脱酸することを含むプロセスにより得られる。

【0022】本発明のトナーは、結着樹脂100重量部に対して、上記いずれかに記載のエステルワックスを0.1～40重量部含有する。

#### 【0023】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。

【0024】本発明のエステルワックスは、カルボン酸(a成分)とアルコール(b成分)とから得られるエステル化合物である。このカルボン酸(a成分)は、炭素数14～30の中から選ばれその1成分が60重量%以上である直鎖飽和モノカルボン酸であり、アルコール(b成分)は、炭素数14～30の中から選ばれその1成分が60重量%以上である直鎖飽和一価アルコール(b1成分)または炭素数2～30の中から選ばれその

1成分が80%以上である2～6価の多価アルコール(b2成分)である。

【0025】a成分である直鎖飽和モノカルボンとしては、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸等が挙げられる。

【0026】上記直鎖飽和一価アルコール(b1成分)としては、例えば、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアシルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、トリアコンタノール等が挙げられる。

【0027】上記2～6価の多価アルコール(b2成分)のうち、2価のアルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,16-ヘキサデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,20-エイコサンジオール、1,30-トリアコンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、1,4-フェニレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。3価のアルコールとしては、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールエタン、トリエチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。4価のアルコールとしては1,2,3,6-ヘキサントテロール、ペンタエリスリトール等、5価のアルコールとしてはグルコース等、6価のアルコールとしては、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0028】以上に示したカルボン酸およびアルコールから得られる本発明のエステルワックスは、これを含有するトナーの耐ブロッキング性および保存安定性の観点から、直鎖飽和モノカルボン酸と直鎖飽和一価アルコールとからなるエステルの場合には、主成分のエステルの総炭素数が36以上であることが好ましい。該炭素数はさらに好ましくは40以上、特に好ましくは44以上である。

【0029】エステルワックスの熱融解挙動性(シャープメルト性)を考慮すると、本発明のエステルワックスの原料となる直鎖飽和モノカルボン酸(a成分)については、該カルボン酸の1成分(主成分)と該主成分の炭素数±2の炭素数を有する直鎖飽和モノカルボン酸との含有量の合計が60重量%以上であることが好ましい。

この含量は、より好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上、特に好ましくは95重量%以上、最も好ましくは98重量%以上である。上記カルボン酸含量のより好ましい態様においては、該カルボン酸の主成分は単独で60重量%以上の割合で含有される。この含量はより好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上である。

【0030】エステルワックスの原料となるアルコール(b成分)のうち直鎖飽和一価アルコール(b1成分)についても、該アルコールの1成分(主成分)と該主成分の炭素数±2の炭素数を有するアルコールとの含有量の合計が60重量%以上であることが好ましい。この含量は、より好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上、特に好ましくは95重量%以上、最も好ましくは98重量%以上である。上記アルコール含量のより好ましい態様においては、該アルコールの主成分は単独で60重量%以上の割合で含有される。この含量はより好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上であ

【0031】2~6価の多価アルコール(b2成分)に関しては、該多価アルコールの1成分(主成分)が80重量%以上含有されることが好ましい。この含量は、より好ましくは85重量%以上、さらに90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上である。

【0032】本発明のエステルワックスにおいては、示差熱曲線の極大ピーク温度が55℃~90℃の範囲に含まれる。ここで、極大ピーク温度とは、示差走査熱量分析(Differential scanning calorimetry; DSC)により得られる示差熱曲線において吸熱量が極大になるときの温度のことである。例えば図1の示差熱曲線においては極大ピーク温度は71.6℃である。極大ピーク温度が55℃未満となるようなエステルワックスを、例えばトナー用に使用した場合には、保存時にトナーボックス中で容易にブロッキングを起こし凝集体を形成し、いわゆる保存安定性の悪いトナーとなる。また、極大ピーク温度が90℃を超えると、定着性が低下する。

【0033】本発明のエステルワックスは、酸価が3mg KOH/g以下である。酸価は、好ましくは2mg KOH/g以下であり、より好ましくは1mg KOH/g以下であり、特に好ましくは0.5mg KOH/g以下である。エステルワックスの水酸基価は5mg KOH/g以下である。水酸基価は、好ましくは4mg KOH/g以下であり、より好ましくは3mg KOH/g以下であり、特に好ましくは2mg KOH/g以下である。酸価が3mg KOH/gを超える場合や水酸基価が5mg KOH/gを超える場合には、例えば、このエステルワックスをトナー用の樹脂に用いた場合に種々の問題が生じる。つまり、定着時において、残存アルコールおよび残

存脂肪酸により、揮発物質の発生が増加したり、溶融開始温度が低下したり、シャープメルトな熱融解挙動が得られにくくなる(示差熱曲線において、不純物由来の吸熱ピークが増大する)という問題が生じる。

【0034】本発明のエステルワックスは、極大ピーク温度から低温側7℃および高温側3℃の合計10℃の範囲に総ピーク面積の80%以上を含むようなシャープメルトな熱融解挙動を有することが好ましい。

【0035】ここで、総ピーク面積とは、示差熱曲線における、高温側のベースラインを低温側に延長したとき、その延長線と示差熱曲線の2線で囲まれた面積のことである。また、極大ピーク温度から低温側7℃および高温側3℃の合計10℃の範囲に含まれる面積とは、極大ピーク温度から低温側7℃、高温側3℃のところで、それぞれ温度軸から垂線(縦軸と平行な線)をひいたとき、示差熱曲線のベースライン(示差熱曲線の高温側のベースラインを低温側に延長したときの延長線を含む; 以下の説明においても同様)、高温側の垂線、低温側の垂線、および示差熱曲線の4線で囲まれる範囲の面積のことである。図3の示差熱曲線においては、極大ピークを含む上記10℃の温度範囲内に、総ピーク面積の98.0%を含む。極大ピーク温度を含む上記10℃の温度範囲に含まれるピーク面積が、総ピーク面積の80%未満であるエステルワックスを内添したトナーは、耐オフセット性や定着性が劣る等の問題が生ずる。

【0036】本発明のエステルワックスでは、示差熱曲線において、融解開始温度から極大ピーク温度までの範囲のピーク面積のうち、低温側4分の3の温度領域に含まれるピーク面積が全体の35%以下であることが好ましい。この割合は30%以下がより好ましく、特に好ましくは25%以下である。このような示差熱曲線を有するエステルワックスは、シャープメルトな熱融解挙動を有する。ここで融解開始温度から極大ピーク温度までの範囲のピーク面積とは、示差熱曲線の極大ピークから該曲線のベースラインに垂線を引いたときに、該垂線、ベースライン、および該垂線よりも低温側の示差熱曲線の3線で囲まれた部分の面積のことである。低温側4分の3の温度領域に含まれるピーク面積とは、融解開始温度から極大ピーク温度までの温度範囲において、低温側から4分の3に相当する温度のところで該温度軸から垂線を引いたときに、該垂線、該垂線よりも低温側の示差熱曲線、およびベースラインで囲まれた面積のことである。図2の示差熱曲線においては、融解開始温度から極大ピーク温度までの範囲のピーク面積のうち、低温側4分の3の温度領域に対応するピーク面積は13.0%である。35%を超えるようなエステルワックスをトナーに用いると、保存時に低温融解成分が一部融解し、トナー粒子同士の凝集を引き起こし、トナーボックス中でのブロッキングの原因となる。

【0037】本発明のエステルワックスは、示差熱曲線



において、極大ピークでの半値幅が5℃以下であることが好ましい。該半値幅は、より好ましくは4℃以下であり、さらに好ましくは3.5℃以下であり、特に好ましくは3℃以下である。ここで、半値幅とは、示差熱曲線において、極大点からベースラインに降ろした垂線の高さ（ピーク高さ）の1/2における示差熱曲線のピークの温度幅のことである。例えば図1の示差熱曲線においては半値幅は2.3℃である。半値幅が5℃を超えるエステルワックスを内添したトナーは、高速複写時に定着ロールからの熱が、トナーに瞬間的に熱が加えられたとき、トナー粒子中のワックスの融解性にムラが生じ、定着性が低下し、画像安定性が十分に得られないといった問題が生じる。

【0038】本発明のエステルワックスは、融解開始温度が50℃以上であることが好ましい。ここで、融解開始温度とは、DSCによる示差熱曲線において、極大ピークの高温側のベースラインを低温側に延長したとき、延長線と示差熱曲線との交点の示す温度のことである。例えば図1の示差熱曲線においては融解開始温度は57.9℃である。融解開始温度が50℃より低いと、このようなエステルワックスを内添したトナーは、保存時に容易にトナー粒子同士が凝集しブロッキングが起こるという問題が発生する。

【0039】本発明のエステルワックスのビッカース硬度は、2以上であることが好ましく、さらに好ましくは4以上である。このようなエステルワックスを含有するトナーは、圧力が加えられたときにトナー粒子の破壊およびトナー粒子同士の圧着が起こりにくく、耐ブロッキング性に優れる。

【0040】本発明のエステルワックスは、色再現性の観点から、溶融時の色相（APHA）が300以下であることが好ましい。色相はさらに好ましくは250以下であり、より好ましくは200以下であり、特に好ましくは150以下である。

【0041】本発明のエステルワックスは、耐熱劣化性および低温昇華物の低減の観点から、熱重量分析（Thermal gravimetry; TG）において、窒素流量200ml/分、250℃/分で昇温した時、加熱重量減少度が0.5重量%に到達する時の温度が、290℃以上であることが好ましい。

【0042】本発明のエステルワックスは、保存安定性の観点から、50℃の測定条件における針入度（JISK 2235の針入度試験方法に準拠して測定）は2以下であることが好ましく、1以下がより好ましく、0.5以下が特に好ましい。

【0043】本発明のエステルワックスは、定着性および耐オフセット性の観点から、100℃における溶融粘度が、100mPa・s以下であることが好ましい。溶融粘度は、より好ましくは80mPa・s以下であり、さらに好ましくは60mPa・s以下であり、特に好ま

しくは40mPa・s以下である。ここでの粘度は、ブルックフィールド型回転粘度計により測定される。

【0044】本発明のエステルワックスを得るには、例えばまず、上記アルコール（b成分）に対してカルボン酸（a成分）の量を過剰に用いてエステル化反応（縮合反応）を行なう。反応は、触媒の存在下または不存在下で、通常120～240℃の温度で行なわれる。このようなエステル化反応により、エステル化粗生成物が得られる。

10 【0045】次いで、該エステル化粗生成物中の過剰のカルボン酸（a成分）をアルカリ水溶液を用いた脱酸により除去する。脱酸時に用いるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属塩、炭酸アンモニウムなどのアンモニウム塩などの水溶液が挙げられる。通常、5～20重量%濃度のアルカリ水溶液が用いられる。アルカリの量は、カルボン酸とアルコールとを反応させて得られるエステル化粗生成物の酸価に対し1～2倍当量が好適である。

20 【0046】このようにして得られるエステルワックスから示差熱曲線の極大ピーク特定の範囲に存在し、かつ酸価および水酸基価が所定の範囲にある本発明のエステルワックスが選択される。

【0047】本発明のエステルワックスは、上記カルボン酸（a成分）とアルコール（b成分）とのエステル化反応により得られるエステル化粗生成物のアルカリ水溶液による脱酸の際、特定の有機溶剤を添加することにより簡便に得ることが可能である。この有機溶剤は、炭化水素溶剤（溶剤I）または下記の性質を有する水溶性有機溶剤（溶剤II）である。これらの特定の有機溶剤を用いることにより、水洗時に、より良好な分層状態が得られる。

【0048】上記炭化水素溶剤（溶剤I）としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、およびノルマルヘプタンなどが挙げられる。炭化水素溶剤（溶剤I）を用いる場合の該溶剤の添加量は、エステル化粗生成物100重量部に対して、5～100重量部であることが好ましい。5重量部未満では、分層不良あるいは乳化状態になる恐れがある。100重量部を超えても添加量に見合った向上はなく、かえって、溶媒の除去工程に長時間を要し、生産性が低下する場合もある。

【0049】上記炭化水素溶剤（溶剤I）に加えて、炭素数1～3のアルコール（分離用アルコール）をエステル化粗生成物100重量部に対し、3～30重量部、好ましくは5～30重量部の割合で添加するとより一層分層状態が良好となる。そのような分離用アルコールとしては、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノールなどが挙げられる。

【0050】上記水溶性有機溶剤（溶剤II）は、上記エステル化粗生成物の融解温度を超える温度であって30

0℃以下の温度の沸点を有し、かつ比重が0.9以上の水溶性有機溶剤である。

【0051】上記水溶性有機溶剤(溶剤I I)は、上記のようにその沸点がエステル化粗生成物の融解温度を超える温度であって、300℃以下であり、好ましくはエステル化粗生成物の融解温度を超える温度であって、250℃以下である。水溶性有機溶剤の沸点がエステル化粗生成物の融解温度よりも低い場合には、水洗時において溶剤が蒸発し、脱酸/水洗時において良好な分層状態を維持できなくなることがある。逆に沸点が300℃よりも高い場合には、脱酸/水洗時において、水溶性有機溶剤が十分に除去されずにエステル中に残存する。そのため、残留する微量の水溶性有機溶剤を、後工程において減圧にて完全に除去することが困難となる場合がある。

【0052】本発明に使用される水溶性有機溶剤(溶剤I I)は、上記のように0.9以上の比重を有することが好ましい。0.9よりも低い比重を有する水溶性有機溶剤を用いた場合、目的とするエステルと該水溶性有機溶剤の比重差が小さくなるため、脱酸/水洗時において該エステルを含む油層と該溶剤との良好な分層状態を維持することができないことがある。

【0053】この水溶性有機溶剤(溶剤I I)は、水洗時の温度において、粘度が30mPa・s以下であることが好ましい。粘度が30mPa・sよりも高い水溶性有機溶剤を使用した場合、脱酸/水洗時における分層速度が低下し、かつ明確な分層界面が得られないため、効率的に脱酸水洗処理を行うことができない場合がある。

【0054】上記水溶性有機溶剤(溶剤I I)は、エステル化粗生成物100重量部に対して3~50重量部の割合で添加される。水溶性有機溶剤を3重量部よりも低い割合で添加した場合、乳化し、脱酸/水洗を良好に行うことができないことがある。水溶性有機溶剤を、50重量部を超える割合で添加した場合には、脱酸時に良好な分層状態が得られるが、脱酸後のエステルの水洗回数が増加したり、水洗後にエステル中に残存する水溶性有機溶剤を、減圧条件下にて完全に除去しにくくなる場合がある。以上の点から、実際に使用する水溶性有機溶剤の量は、脱酸時において良好な分層状態を維持できるだけの最少量であることが好ましい。

【0055】上記水溶性有機溶剤(溶剤I I)としては、次の化合物が挙げられる：エチレングリコール(沸点：198℃、比重=1.11、90℃における粘度：2.5；以下、溶剤名に続く括弧内の数値は順に、沸点、比重、および90℃における粘度を示す)、エチレングリコールモノメチルエーテル(124℃、0.97、0.6)、エチレングリコールモノエチルエーテル(135℃、0.93、0.6)、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル(140℃、0.91、0.7)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(19

4℃、1.03、0.6)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(230℃、0.96、0.6)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(160℃、0.94、0.5)、プロピレングリコール(188℃、1.04、3.5)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(120℃、0.92、0.6)、プロピレングリコールモノエチルエーテル(132℃、0.90、0.6)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(190℃、0.95、1.0)、メトキシメトキシエタノール(168℃、1.04、0.5)、エチレングリコールモノアセテート(188℃、1.11、0.6)、プロピレングリコールモノアセテート(183℃、1.06、0.6)、1,3-ブタンジオール(207℃、1.01、0.8)、2,3-ブタンジオール(182℃、1.01、0.7)、1,4-ブタンジオール(235℃、1.02、0.8)、グリセリン(290℃、1.26、2.2)、グリセリン- $\alpha$ -モノメチルエーテル(220℃、1.11、0.6)、グリセリン- $\alpha$ , $\beta$ -ジメチルエーテル(180℃、1.02、0.6)。特に好ましくは、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどが用いられる。これらの溶剤は、単独でも2種類以上を混合しても用いることができる。この水溶性有機溶剤(溶剤I I)は、上記炭化水素溶剤(溶剤I)と併用することも可能である。水溶性有機溶剤(溶剤I I)を単独で用いた場合には、引火性の炭化水素溶剤を使用しないので、作業環境が安全に保たれるなどの利点がある。

【0056】脱酸は、上記エステル化粗生成物、炭化水素溶剤(溶剤I)または水溶性有機溶剤(溶剤I I)、ならびにアルカリ水溶液、さらに必要に応じて分離用アルコール(溶剤Iと併用する)を混合し、エステル化粗生成物中に存在する酸をアルカリにより中和することにより行なわれる。通常、これらを十分に混合することにより脱酸が行なわれる。脱酸は、エステル化粗生成物の融解温度よりも高い温度にて保持して行なわれる。通常、50~100℃であり、好ましくは70~90℃である。50℃より低い温度では、分層不良や乳化を起こす恐れがあり、100℃を超えるとエステルが加水分解する恐れがある。

【0057】上記脱酸によりエステルを含む油層(エステル層)とアルカリ水層とに分離するので、このアルカリ水層を除去する。次に、エステル層を温水あるいは熱水(50~100℃)を用いて水洗する。水洗は、水洗廃水がほぼ中性(例えば、pHが7、あるいはそれを下回る程度)となるまで繰り返し行う。上記溶剤Iまたは



11、および必要に応じて用いられる分離用アルコールなどの溶剤は、脱酸後の水洗を繰り返し行うことにより、エステル層から除去することができる。さらに水洗後にエステル中に残存する溶剤を、減圧条件下にて完全に除去することができる。このようにして目的のエステルワックスが得られる。

【0058】以上のような方法を採用すると脱酸時に分層不良や乳化を引き起こすことなく、高品質のエステルワックスを高収率で製造することができる。このようにして得られるエステルワックスは、低揮発性物質、原料アルコール、原料カルボン酸、水酸基を有するエステル成分などの含有量が少なく、シャープメルトの融解特性を示す。そのため、トナー用の離型剤などに有効に使用することができる。

【0059】本発明のトナーは、上記エステルワックスを、結着樹脂100重量部に対して0.1～40重量部の割合で含有する。エステルワックスの量は、0.1～20重量部であることが好ましく、1～10重量部であることがより好ましい。配合割合が0.1重量部未満では低温定着性および耐オフセット性を改善できず、一方、40重量部を超えるとドラムフィルミングが発生する可能性がある。トナー中には、本発明のエステルワックスが単独であるいは2種類以上混合して含有される。

【0060】本発明において、トナーの現像方法は、乾式、湿式のいずれでも良い。結着樹脂は、一般的に80℃～200℃程度の軟化点を有するものが用いられ、具体的には、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂等の樹脂が挙げられる。これらは単独で用いられても、2種以上が混合して用いられてもよい。

【0061】本発明のトナーは、上記結着樹脂およびエステルワックスに加えて、種々の添加剤などを含有し得る。添加剤としては、その他のワックス類、研磨剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、カーボンブラック、酸化錫などの導電性付与剤などが挙げられる。上記添加剤は、本発明のエステルワックスの本来の効果を損なわない範囲で任意に含有される。

【0062】本発明のトナーはモノクロトナーまたはカラートナーのいずれでもよく、トナーの使用用途に応じて着色剤が含有される。着色剤としては、通常用いられる顔料および染料が利用される。

【0063】さらに、本発明のトナーは、二成分系現像剤として用いる場合には、キャリアと混合して用いることができる。この場合、キャリアとしては、通常用いられるキャリアが使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉のような磁性を有する粉体；ガラスビーズ；およびこれらの表面を樹脂等で処理したものなどが挙げられる。また、本発明のトナーは、磁性材料を含有する一成分系の磁性トナーとしても使用できる。

【0064】トナーより像担持体に作成された可視像

を、像担持体上から記録媒体上に転写したのち、その記録媒体にトナーを定着する方法としては、通常の定着方法が用いられる。例えば、オープン式の定着方法、フラッシュ式の定着方法のような非接触式の加熱定着方法、弾性体や剛体の接触ローラーを用いる加熱・加圧定着方法、およびこれらを組み合わせた定着方法が用いられる。加熱温度は、定着スピードや紙質に応じて選択される。本発明のトナーを用いた場合、従来のトナーに比べて低いエネルギーで定着が可能であり、かつ、接触式の定着装置を用いた場合も非オフセット性が良好であり、かつ接触式の定着装置を形成する材質の選択性も広い。

【0065】本発明のトナーを用いることのできる画像形成装置は、モノクロ画像形成装置およびカラー画像形成装置のいずれであってもよく、乾式あるいは湿式の、2成分系現像剤、磁性1成分系現像剤、非磁性1成分系現像剤等の既知の現像剤を用いた画像形成装置のいずれもが利用される。

【0066】本発明のエステルワックスは、上記のように、特定のモノカルボン酸（a成分）およびアルコール（b成分）から得られ、かつ特定の熱物性および化学特性を有する。このようなエステルワックスはシャープメルトな融解特性を有しているため、トナーなどの現像材料；熱によるワックスの光透過性や流動性などの性状変化を利用したリライトカード、リライトペーパーなどの表示材料；温度センサー内部などにおける電気抵抗の制御材料；熱転写フィルムなどに使用されるフィルム離型材料；熱を変化させることにより剥離と接着を繰り返し再現することが可能な接着剤などに用いられるエステルワックスとして好適である。特にトナー用に用いた場合には、該トナーが保存時においてブロッキングを起こさず、保存安定性に優れる。このトナーは定着性、耐オフセット性、および色再現性に優れ、OHPフィルムの定着画像の光透過性も良好である。

【0067】

【実施例】以下に本発明のエステルワックスの製造例およびそれを用いたトナーの製造方法を示し本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。実施例において「部」は重量部を示す。

【0068】本実施例で採用した各種評価の方法を次に示す。

(1) エステルワックスの酸価：J O C S 2. 3. 1-96に準拠した。

(2) エステルワックスの水酸基価：J O C S 2. 3. 6. 2-96に準拠した。

(3) エステルワックスの色相（A P H A法、溶融時）：J O C S 2. 2. 1. 4-96に準拠した。

(4) エステルワックスの粘度（B型粘度）：ブルックフィールド型回転粘度計を用いて100℃での粘度（m P a · s）を測定した。

(5) エステルワックスの硬度：硬度測定装置として、

(株)島津製作所製の「島津ダイナミック超微小硬度計DUH-W201S」を使用した。測定は、ビッカース圧子を用い4.9mNの荷重下で、0.0948mN/秒の負荷速度、保持時間15秒、測定温度25℃の条件で行い、直径20mm、厚さ5mmの円柱状固体サンプル上についた打痕を解析することによりビッカース硬度を求めた。

(6) 示差走査熱量分析によるエステルワックスの熱特性の測定：示差走査熱量分析計として、セイコー電子工業(株)製の「SSC-5000」を使用した。測定は、約10mgのワックス試料を試料ホルダーに入れ、レファレンス材料としてアルミナ10mgを用いて行った。2℃/分で30℃から150℃まで昇温したときの示差熱分析をした。

(7) 熱重量測定(TG)によるエステルワックスの熱安定性の評価：熱重量測定装置として、セイコー電子工業(株)製の「TG/DTA220」を使用した。測定は、約10mgのエステルワックス試料を試料ホルダーに入れ、レファレンス材料としてアルミナ10mgを用いて行った。窒素流量200ml/分の条件下で、250℃/分で2分間昇温したときのエステルワックスの加熱重量減少度を測定した。エステルワックスの重量が0.5重量%減少したときの温度を求め、これを熱安定性の評価基準とした。

(8) トナーの保存安定性：トナーを密閉容器に入れ、50℃の恒温槽で24時間静置した後、トナーを取り出して60メッシュフィルターを用いてトナーを通過させた。このときトナーのフィルター通過後の重量比率

(%)がトナー総重量の95%以上の場合を、トナーの保存安定性が良好であるとした。

(9) トナー印字のOHP光透過性：プリンターの定着温度を150℃に設定し、市販のOHP(内田洋行社製トランスペアレンシー)シートを用いて印字した。このOHPシートに光をあてた場合に、印字部分が光を透過するか否かを目視にて評価をした。表2におけるOHP透過性は、透過する場合を○、透過しない場合を×とした。

(10) トナーの定着性：1成分トナーについては、市販のモノクロ複写機(キャノン製LBP404G)、二成分トナーについては、市販のカラー複写機(HITACHI HT-4551-11)を用いて、それぞれ画像出しを行った。このときのトナーの定着性を以下のように評価した。粘着テープ(スコッチメンディングテープ；住友3M社製)を複写画像の表面に貼り、直径5cmで重量が500gの重りを乗せ、1分間放置した。放置後、テープを一定速度ではがし、テープへの付着状態を目視観察して定着性を評価した。表4における定着性は、テープへの付着物がなく、定着性の良いものを「○」、テープへの付着物が多く、定着性の悪いものを「×」とした。

(11) トナーのオフセット性：トナーの定着性の評価時と同時に画像出しを行ない、余白部にトナー汚れが生じるか否かを目視観察して、オフセット性を評価した。表4におけるオフセット性は、トナー汚れが生じない場合を「なし」、トナー汚れが生じた場合を「あり」とした。

(12) 複写時のフィルミングの有無：上記市販の複写機を用いて、5万枚複写を行なった時点におけるフィルミングの有無を目視観察した。

10 【0069】I. エステルワックスの製造および評価  
(実施例1) 温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた4つ口フラスコに、アルコール(b成分)としてペンタエリスリトール100.0g(0.734mol)およびカルボン酸(a成分)としてパルミチン酸-A 809.1g(3.155mol)を加え、窒素気流下、220℃で反応水を留去しつつ、15時間常圧で反応させた。使用したカルボン酸(a成分)およびアルコール(b成分)の炭素数の分布を表3に示す。以下の実施例および比較例で用いた原料アルコールおよびカルボン酸についても同様に表3に示す。得られたエステル化粗生成物の量は845.2gであり、酸価が10.5mg KOH/gであった。このエステル化粗生成物845.2gにトルエン169.0gおよびエタノール53.2g(エステル化粗生成物100重量部に対し、炭化水素溶媒は20重量部、分離用アルコール溶媒は6重量部)を入れ、エステル化粗生成物の酸価の1.5倍当量に相当する量の水酸化カリウムを含む10%水酸化カリウム水溶液を加え、70℃で30分間攪拌した。30分間静置して水層部を除去して脱酸工程を終了した。ついで、用いたエステル化粗生成物100重量部に対して、20重量部のイオン交換水を入れて、70℃で30分間攪拌した後、30分間静置して水層部を分離・除去した。廃水のpHが中性になるまで水洗を4回繰り返した。残ったエステル層を180℃、1kPaの減圧条件下で溶媒を留去し、ろ過を行い、融点71.6℃、酸価0.2mg KOH/g、水酸基価0.8mg KOH/gのエステルワックス786.0gを得た。脱酸に供したエステル化粗生成物に対する収率は、93.0%であった。

40 【0070】本実施例で使用したカルボン酸(a成分)およびアルコール(b成分)の種類および量(モル数)、これらの仕込時のカルボキシル基と水酸基との比率、得られたエステル化粗生成物の量および水酸基価、脱酸に用いたアルカリ水溶液の種類および量、脱酸時に用いた有機溶剤の種類および量、脱酸および水洗時の温度、および脱酸および水洗時の分層状態をまとめて表1に示す。分層状態○は、分層状態が良好であることを示す。後述の実施例および比較例についてもこれらを表1に示す。

50 【0071】本実施例で得られたエステルワックスについて、上記方法により試験を行ない、酸価、水酸基価、

色相、粘度、および示差熱曲線における各特性を調べた。その結果を表2に示す。本実施例で得られたエステルワックスの示差熱分析の結果を図4に示す。熱重量測定の結果を図19に示す。図19において、曲線Xは測定装置内の温度、そして曲線Yはエステルワックスの重量の変化(%)を示す。図20～22においても同様である。

【0072】(実施例2～11)表1に示すカルボン酸およびアルコールを用い、実施例1に準じてエステルワックスの製造を行なった。実施例5および6のエステルワックスの調製方法は実施例4と同様であるが、脱酸時にキシレン(炭化水素溶剤;溶剤I)およびエタノールのいずれをも使用せず、水溶性有機溶剤(溶剤II)として、各々エチレングリコール(実施例5)およびプロピレングリコール(実施例6)を使用した。得られたエステルワックスについて、実施例1と同様に試験を行なった。その結果を表2に示す。

【0073】実施例2～4、および実施例7～11の示差熱分析の結果を、各々図5～12に示す。実施例3の熱重量測定の結果を図20に示す。実施例5および6において得られるエステルワックスは、その物性が実施例4で得られるエステルワックスと同等の品質であったため、各試験結果については実施例4のエステルワックスを代表例として示す。

【0074】(比較例1)温度計、窒素導入管、攪拌機および冷却管を取り付けた4つ口フラスコに、ペンタエリスリトール100g(0.734mol)およびパル

ミチン酸-A 809.1g(3.148mol)を加え、窒素気流下、220℃で15時間常圧で反応した。反応終了後、濾過のみを行い、エステルワックス 835.4gを得た。

【0075】本比較例のエステルワックスの示差熱分析の結果を図13に示す。熱重量測定の結果を図21に示す。

【0076】(比較例2および3)表1に示すカルボン酸(a成分)およびアルコール(b成分)を用い、実施例1に準じてエステルワックスの製造を行なった。得られたエステルワックスについて、実施例1と同様に試験を行なった。その結果を表2に示す。比較例2および3のエステルワックスの示差熱分析の結果を各々図14および15に示す。

【0077】(比較例4および5)表1に示すカルボン酸(a成分)およびアルコール(b成分)を用い、比較例1に準じてエステルワックスの製造を行なった。得られたエステルワックスについて、実施例1と同様に試験を行なった。その結果を表2に示す。比較例4および5のエステルワックスの示差熱分析の結果を各々図16および17に示す。

【0078】(比較例6)市販の天然ワックスであるカルナウバワックスを比較例6のエステルワックスとした。比較例6のエステルワックスの示差熱分析の結果を図18に示す。熱重量測定の結果を図22に示す。

【0079】

【表1】

	原料				原料仕込時の COOH/OH 比	エステル化粗生成物 mgKOH/g	炭化水素系溶剤		アルコール系溶剤		酢酸及び 水洗温度 ℃	使用した 7μl加水溶液 g	分層状態
	カルボン酸(a成分) g	mol	7μl加水溶液 g	mol			g	重量部 <sup>a)</sup>	g	重量部 <sup>a)</sup>			
実施例 1	ハルミジ酸-A 809	3.15	100	0.73	1.07	845	169	20	エタノール 53	8	70	10%KOH水溶液 133	○
実施例 2	ハルミジ酸-A 451	1.34	400	1.27	1.05	831	169	20	エタノール 32	4	70	10%KOH水溶液 108	○
実施例 3	スチレン酸-A 900	3.16	100	0.73	1.07	950	300	32	エタノール 88	9	75	10%KOH水溶液 172	○
実施例 4	スチレン酸-A 1041	3.08	100	0.73	1.05	1080	162	15	エタノール 42	4	80	10%KOH水溶液 120	○
実施例 5	スチレン酸-A 1041	3.08	100	0.73	1.05	1076	—	—	エタノール 150	14	90	10%KOH水溶液 120	○
実施例 6	スチレン酸-A 1041	3.08	100	0.73	1.05	1085	—	—	エタノール 150	14	90	10%KOH水溶液 120	○
実施例 7	スチレン酸-A 587	2.48	100	0.39	1.05	625	187	30	エタノール 31	5	70	8%NaOH水溶液 104	○
実施例 8	スチレン酸-A 900	3.51	100	1.09	1.08	940	235	25	エタノール 78	8	70	8%NaOH水溶液 185	○
実施例 9	スチレン酸-A 433	1.52	400	1.48	1.03	802	200	25	エタノール 40	5	70	8%NaOH水溶液 63	○
実施例 10	スチレン酸-B 900	3.33	100	1.09	1.02	940	188	20	エタノール 94	10	70	8%NaOH水溶液 89	○
実施例 11	スチレン酸-B 779	3.08	100	0.73	1.08	828	180	19	エタノール 54	7	75	10%KOH水溶液 134	○
比較例 1	スチレン酸-A 809	3.16	100	0.73	1.07	835	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	スチレン酸-A 689	2.61	100	0.73	0.90	725	110	15	エタノール 36	5	70	10%KOH水溶液 23	○
比較例 3	スチレン酸-C 733	3.15	100	0.73	1.07	782	156	20	エタノール 39	5	70	10%KOH水溶液 120	○
比較例 4	スチレン酸-A 433	1.52	400	1.48	1.03	807	—	—	—	—	—	—	—
比較例 5	スチレン酸-A 451	1.34	400	1.27	1.05	830	—	—	—	—	—	—	—

a) エステル化粗生成物100重量部あたりの重量部

b) 水溶性有機溶剤(溶剤Ⅱ)

	原料		酸価 (mgKOH/g)	水酸基価 (mgKOH/g)	色相 (APHA)	粘度 (mPa·s)	極大ピーク 温度 (°C)	半値幅 (°C)	極大ピークを含む 10°Cの範囲の 面積 <sup>a)</sup> (%)	低温度側3/4の 温度範囲に 含まれる面積 <sup>b)</sup> (%)	熱安定性 <sup>c)</sup> (°C)
	カルボン酸(a成分)	アルコール(b成分)									
実施例1	ハルミチン酸-A	ベンタエリスリール	0.2	0.8	120	13.3	71.6	2.3	98.0	13.0	381
実施例2	ベン酸	パネニルアルコール	0.1	0.5	100	9.1	73.2	3.0	98.7	17.2	332
実施例3	ステアリック酸-A	ベンタエリスリール	0.2	1.6	90	15.1	78.6	2.3	97.9	16.4	382
実施例4	ベン酸	ベンタエリスリール	0.2	1.6	110	23.1	85.0	2.3	95.9	16.3	375
実施例7	ミリスチン酸	ジベンタエリスリール	0.2	1.4	100	18.3	88.4	3.0	91.8	23.8	320
実施例8	ハルミチン酸-A	グリセリン	0.3	1.4	100	17.2	66.8	3.2	96.2	17.2	332
実施例9	ステアリック酸-A	ステアリルアルコール	0.3	1.7	90	8.4	59.8	2.3	99.0	21.9	297
実施例10	ステアリック酸-B	グリセリン	0.3	1.5	100	21.0	61.7	3.0	87.6	33.8	349
実施例11	ハルミチン酸-B	ベンタエリスリール	0.1	1.5	110	15.0	67.1	2.9	86.3	26.3	312
比較例1	ハルミチン酸-A	ベンタエリスリール	5.8	1.0	120	12.4	71.3	2.9	85.1	26.2	260
比較例2	ハルミチン酸-A	ベンタエリスリール	1.1	14.8	120	13.7	70.0	2.9	67.4	48.8	284
比較例3	ハルミチン酸-C	ベンタエリスリール	0.2	0.2	160	12.2	49.1	3.6	98.0	43.0	278
比較例4	ステアリック酸-A	ステアリルアルコール	5.4	1.3	140	9.6	55.5	4.2	92.6	33.7	210
比較例5	ベン酸	パネニルアルコール	11.5	4.2	140	11.2	72.2	3.5	94.3	18.7	258
比較例6	カルテグハックス「1号」		9.6	40.9	500<	115.0	81.7	6.8	71.9	32.1	120

- a) 極大ピークの温度から低温度側7°Cおよび高温側3°Cの合計10°Cの範囲のピーク面積が総ピーク面積に占める割合  
b) 融解開始温度から極大ピーク温度までの範囲のピーク面積のうち、低温度側3/4の温度領域に対応するピーク面積が総ピーク面積に占める割合  
c) 熱重量測定において、エタニルワックスの重量が0.5重量%減少したときの温度

原料名/炭素数の分布・wt%	C3	C5	C10	C12	C14	C16	C18	C20	C22	C24	C26	C28	C30	C32	C34	C36
パルミチン酸-A					1	96	3									
パルミチン酸-B					15	85										
パルミチン酸-C				35	15	50										
ミリスチン酸				2	98											
ステアリン酸-A						2	98									
ステアリン酸-B			1	1	4	30	64									
ベヘン酸							1	10	87	2						
ステアリルアルコール						2	98									
ベヘニルアルコール							15	16	68	1						
ペンタエリスリトール		100														
ジペンタエリスリトール		1	99													
グリセリン	100															
カルナウバワックス「1号」				4	5	13	12	27	14	18	5	2				
・脂肪酸成分																
・アルコール成分									2	3	2	4	13	56	19	3

【0082】表2から明らかなように、実施例1～11のエステルワックスは、いずれも酸価が3.0mg KOH/g以下、水酸基価が5.0mg KOH/g以下、色相（APHA）300以下、粘度（100℃における融粘度）が120mPa・s以下である。これらのエステルワックスは、DSCによる示差熱曲線において、極大ピーク温度が55～90℃の温度範囲にあり、極大ピークの半値幅が5℃以下である。さらに極大ピークの温度から低温側7℃および高温側3℃の合計10℃の範囲内に総ピーク面積の80%以上を含み、融解開始温度から極大ピーク温度までの範囲のピーク面積のうち、低温側4分の3の温度範囲に対応するピーク面積が35%以下である。このようなエステルワックスはシャープメルトな融解特性を有している。これらのエステルワックスを250℃/分で2分間昇温したとき、加熱重量減少度が0.5重量%に達する温度はいずれも290℃以上であり、熱安定性も良好である。

【0083】一方、比較例に関しては、比較例1、4、および5のエステルワックスは酸価が高く、比較例2のエステルワックスは水酸基価が高い。比較例6においては酸価が9.6mg KOH/g、水酸基価が40.9mg KOH/gと非常に高いのに加えて、色相（APHA）も500よりも高い値を示す。DSCによる熱特性において、比較例3は、脂肪酸純度が低いため、極大ピーク温度が55℃より低く、比較例6においては半値幅が5℃よりも大きい。比較例2および6においては、上記極大ピークの温度を含む10℃の温度範囲内に占めるピーク面積が80%未満であり、比較例2および3のエステルワックスにおいては、融解開始温度から極大ピーク温度までの範囲のピーク面積のうち、低温側4分の3の温度範囲に含まれるピーク面積が35%を超える。このように、比較例で得られるエステルワックスは、いずれもシャープメルトな融解特性を有していない。また、

いずれの比較例も、加熱重量減少度が0.5重量%に達する温度が290℃未満となり、熱安定性に劣る。

【0084】II. トナーの製造および評価

（実施例12）ポリエステル樹脂（軟化点85℃）95部、実施例1で得られたエステルワックス6部、カーボンブラック8部、およびニグロシン染料3部を高速攪拌して熔融混合した。室温まで冷却した後、ハンマーミルを用いて粗粉碎し、続いてエアージェットミル方式による微粉砕機を用いて微粉砕した。得られた微粉砕品を風力分級機を用いて分級し、平均粒径9μmとした。本粒子100部に対して、流動化剤として酸化チタン微粉末（平均粒径0.02μm）1部を添加混合して、1成分系磁性トナー「T-1」を得た。以下、上記と同様な操作により、実施例2および実施例4で得られたエステルワックスを、表4で示す含量となるように使用して、各々1成分系磁性トナー「T-2」、「T-3」、「T-4」、および「T-5」を得た。

【0085】得られたトナーについて、上記試験法により保存安定性およびOHP透過性を調べた。さらに、上記試験法により複写時の定着性、オフセットの有無、複写時のフィルミングの有無、および昇華物の有無を調べた。それらの結果を表4に示す。

【0086】（比較例7）実施例1で得られたのエステルワックスの代わりに、比較例1、比較例2および比較例3で得られたエステルワックスを使用し、実施例12と同様に操作を行ない、各々表3に記載のトナー「T-16」、「T-17」および「T-18」を得た。得られたトナーについて実施例12と同様に試験を行なった。その結果を表4に示す。

【0087】（実施例13）塩化マグネシウム10部をイオン交換水250部で溶解した水溶液を容器に入れ、これに水酸化ナトリウム7部をイオン交換水57部で溶解した水溶液を攪拌しながら徐々に添加して、水酸化マ



グネシウムコロイドを含む水系分散液を調製した。

【0088】一方、高剪断力で混合可能なTK式ホモミキサーを備えた4つ口フラスコ中に、スチレン単量体60部およびn-ブチルアクリレート単量体40部からなる単量体組成物、カーボンブラック5部、帯電制御剤（「スピロンブラックTRH」保土ヶ谷化学工業（株）製）1部、ジビニルベンゼン0.3部、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（「AA6」東亜合成化学工業（株）製）0.5部、実施例3で得られたエステルワックス5部、および2,2-アゾビスイソブチロニトリル2部を入れ、6000rpmの回転数で攪拌・混合して均一分散し、単量体を含む混合液を得た。この混合液を上記水系分散液中に投入し、TK式ホモミキサーを用いて8000rpmの回転数で20分間、高剪断攪拌して造粒した。造粒した単量体含有混合物の水分散液を、攪拌機を攪拌翼に変えた反応器に入れた。内温を65℃に保ち、250rpmの回転数で攪拌して10時間重合を行ない、重合体粒子を含む水分散液を得た。重合終了後、25℃まで冷却し、希硫酸により10分間酸洗浄を行ない、ろ過により水を分離・除去した。その後、イオン交換水500部を加えて再スラリー化し、水洗浄を行った。再度、脱水と水洗浄とを数回繰り返す、固形分をろ過・分取した後、50℃に設定した温風乾燥機にて一昼夜乾燥を行い、重合体粒子を得た。

【0089】得られた重合体粒子100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ（「R-972」日本アエロジル（株）製）0.3部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して重合トナーを調製した。得られたトナー5部に、シリコンコートしたフェライトビーズ（パウダーテック社製）100部を混合し、これを2成分系トナー「T-6」とした。以下、上記と同様な操作により、実施例4および実施例5で得られたエステルワックスを使用して、各々重合トナー「T-7」、および「T-8」を得た。得られたトナーについて実施例12と同様に試験を行なった。その結果を表4に示す。

【0090】（比較例8）実施例3で得られたのエステルワックスの代わりに、比較例1、比較例4および比較例5で得られたエステルワックスを使用し、実施例13と同様に操作を行ない、各々トナー「T-19」、「T-20」および「T-21」を得た。得られたトナーについて実施例12と同様に試験を行なった。その結果を表4に示す。

【0091】（実施例14）温度計および攪拌機を備えたオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレート94部、ジメチルイソフタレート95部、エチレングリコール89部、ネオペンチルグリコール80部、および酢酸亜鉛0.1部を仕込み、120℃～230℃で120分間加熱してエステル交換反応を行なった。次いで、5-

ナトリウムスルホイソフタル酸8.4部を加え、220～230℃で60分間反応を続けた。さらに250℃まで昇温した後、系の圧力を1～10mmHgとして60分間反応を続けた結果、共重合ポリエステル乳化分散液を得た。この乳化分散液1Lに、実施例4のエステルワックスのエマルジョン（固形分30%）を30mL加えた。得られた混合液を、40℃に加熱したMgSO<sub>4</sub>（0.2%）水溶液2Lに、十分攪拌しながら約30分間で滴下することにより、造粒操作を行った。さらに30分間この温度で保持し、常温まで冷却した。得られたポリエステル樹脂粒子（エステルを離型剤として内包する）の水系分散体を100g、そして染料（イエロー）として、C. I. ディスパーズ・イエロー64を3g、各々ステンレススチール製ポットに仕込み、常温から3℃/分の昇温速度にて130℃まで昇温し、130℃にて60分間保持した後、常温まで冷却した。得られた染色粒子を濾過・洗浄し、スプレードライヤーにて乾燥し、イエローに染色された樹脂粒子を得た。

【0092】以下、それぞれマゼンタとしてC. I. ディスパーズ・レッド92、シアンとしてC. I. ディスパーズ・ブルー60を用いて同様にそれぞれマゼンタ、シアンに染色された樹脂粒子を得た。得られた染色樹脂粒子100gに対し、シリカ1gを混合し、各々イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナーを得た。得られたイエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナー各5gに、シリコンコートしたフェライトビーズ100gを混合し、これを2成分系トナー「T-9」とした。以下、上記と同様な操作により、実施例8、実施例9、実施例10、および実施例11のエステルワックスを使用して重合トナー「T-10」、「T-11」、「T-12」、および「T-13」を得た。さらに実施例1のエステルワックスおよび実施例3のエステルワックスを混合し、各々がトナー中に5重量%となるように含有させた重合トナー「T-14」、そして実施例8のエステルワックスおよび実施例10のエステルワックスを混合し、各々がトナー中に3重量%および5重量%となるように含有させた重合トナー「T-15」を調製した。得られたトナーについて実施例12と同様に試験を行なった。その結果を表4に示す。

【0093】（比較例9）実施例4で得られたのエステルワックスの代わりに、比較例1および比較例6で得られたエステルワックスを使用し、実施例14と同様に操作を行ない、トナー「T-22」および「T-23」を得た。得られたトナーについて実施例12と同様に試験を行なった。その結果を表4に示す。

【0094】

【表4】

10

20

30

40

トナー(使用したエステルワックス、添加量)	保存安定性	OHP透過性	定着性	オフセット性	5万枚複写後の フィルミング
T-1(実施例1のエステルワックス、5wt%)	○	○	○	なし	なし
T-2(実施例2のエステルワックス、1wt%)	○	○	○	なし	なし
T-3(実施例2のエステルワックス、8wt%)	○	○	○	なし	なし
T-4(実施例2のエステルワックス、15wt%)	○	○	○	なし	なし
T-5(実施例4のエステルワックス、10wt%)	○	○	○	なし	なし
T-6(実施例3のエステルワックス、4wt%)	○	○	○	なし	なし
T-7(実施例4のエステルワックス、5wt%)	○	○	○	なし	なし
T-8(実施例7のエステルワックス、10wt%)	○	○	○	なし	なし
T-9(実施例4のエステルワックス、8wt%)	○	○	○	なし	なし
T-10(実施例8のエステルワックス、10wt%)	○	○	○	なし	なし
T-11(実施例9のエステルワックス、5wt%)	○	○	○	なし	なし
T-12(実施例10のエステルワックス、5wt%)	○	○	○	なし	なし
T-13(実施例11のエステルワックス、5wt%)	○	○	○	なし	なし
T-14(混合物 <sup>a)</sup> )	○	○	○	なし	なし
T-15(混合物 <sup>b)</sup> )	○	○	○	なし	なし
T-16(比較例1のエステルワックス、5wt%)	×	○	○	なし	あり
T-17(比較例2のエステルワックス、5wt%)	×	○	×	あり	あり
T-18(比較例3のエステルワックス、8wt%)	×	○	×	あり	あり
T-19(比較例1のエステルワックス、3wt%)	×	○	○	あり	あり
T-20(比較例4のエステルワックス、5wt%)	×	○	×	あり	あり
T-21(比較例5のエステルワックス、5wt%)	×	○	○	あり	あり
T-22(比較例1のエステルワックス、5wt%)	×	○	○	あり	あり
T-23(比較例8のエステルワックス、5wt%)	×	×	○	あり	あり

a) 実施例1のエステルワックスと実施例3のエステルワックスとの混合物(各々5wt%)

b) 実施例8のエステルワックスと実施例10のエステルワックスとの混合物(各々3wt%および5wt%)

【0095】表4に示すトナー「T-1」～「T-15」では高画質濃度で地肌あれやオフセット汚れのない鮮明な画像が得られた。保存安定性、OHP光透過性が良好であり、オフセットも確認されなかった。また、フィルミングの有無を調べたところ、5万枚目の印刷物においてもフィルミングが生じることなく、高画質濃度の地肌汚れのない鮮明な画像が得られた。

【0096】一方、比較例のエステルワックスを用いたトナー「T-16」～「T-23」を用いた場合は、5万枚のランニングテストでは、フィルミングが生じ、地肌汚れが認められ、画像濃度が低く実用に適していない画像しか得られなかった。

【0097】

【発明の効果】本発明のエステルワックスは、特定のモノカルボン酸およびアルコールから得られ、かつ特定の熱物性および化学特性を有する。このようなエステルワックスは、熱によるワックスの光透過性や流動性などの性状変化を利用したリライトカード、リライトペーパーなどの表示材料；温度センサー内部などにおける電気抵抗の制御材料；熱転写フィルムなどに使用されるフィルム離型材料；熱を変化させることにより剥離と接着を繰り返し再現することが可能な接着剤；トナーに代表される現像材料などに好適に用いられる。特にトナー用に用いた場合には、該トナーが保存時においてブロッキングを起こさず、保存安定性に優れる。このトナーは定着性、耐オフセット性、および色再現性に優れ、OHPフィルムの定着画像の光透過性も良好である。このようなトナーを用いると、複写機やプリンター等の長期信頼性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】代表的なエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図2】代表的なエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図3】代表的なエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図4】実施例1で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図5】実施例2で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図6】実施例3で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図7】実施例4で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図8】実施例7で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図9】実施例8で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図10】実施例9で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図11】実施例10で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図12】実施例11で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図13】比較例1で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図14】比較例2で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図15】比較例3で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図16】比較例4で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図17】比較例5で得られたエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

【図18】比較例6のエステルワックスの示差熱曲線を示すチャートである。

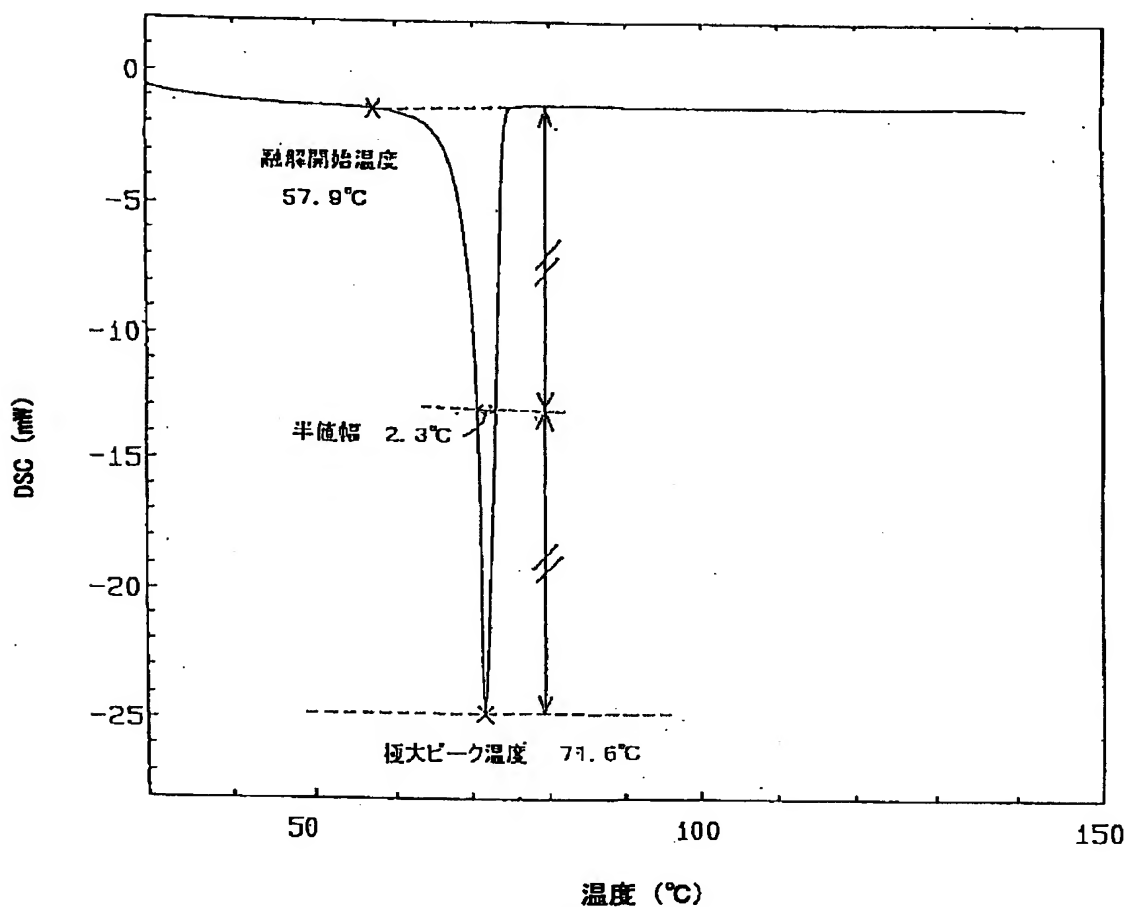
\* 【図19】実施例1のエステルワックスの熱重量測定(TG)により得られたチャートである。

【図20】実施例3のエステルワックスの熱重量測定(TG)により得られたチャートである。

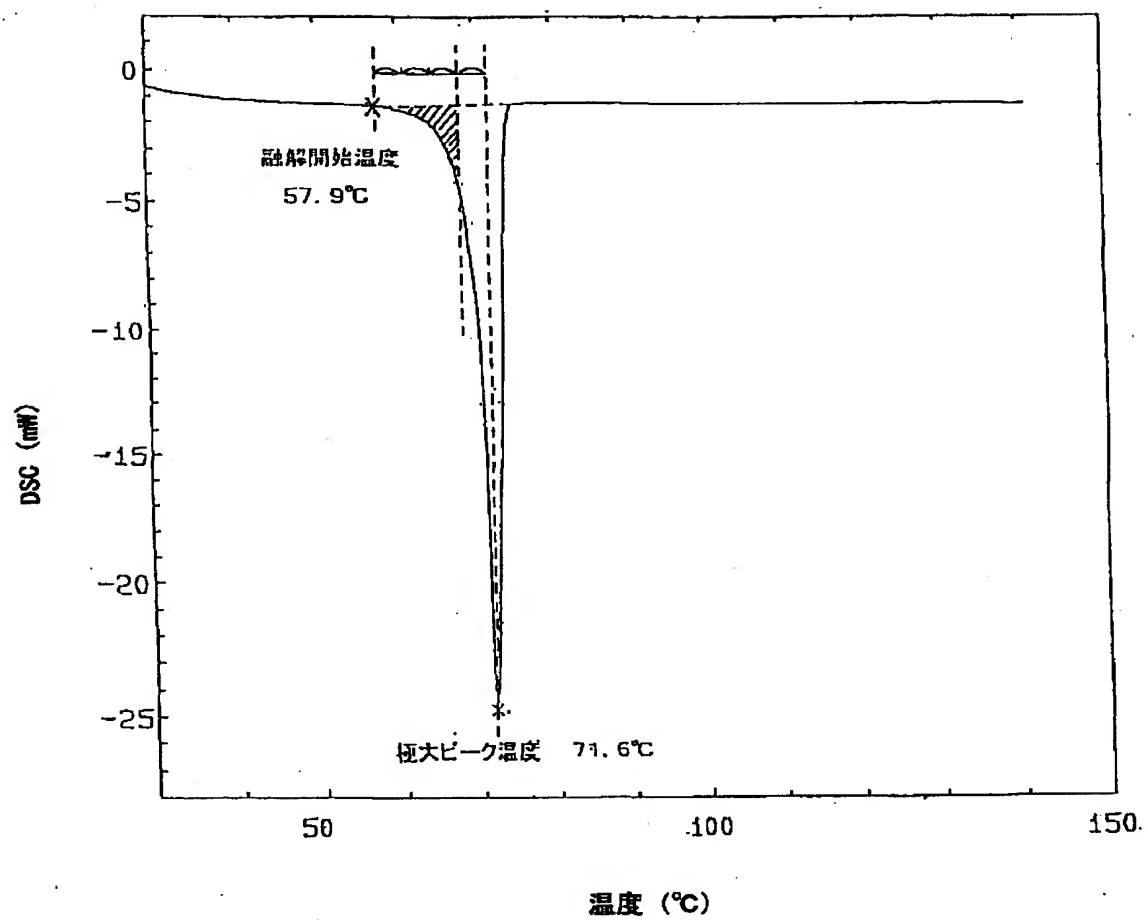
【図21】比較例1のエステルワックスの熱重量測定(TG)により得られたチャートである。

【図22】比較例6のエステルワックスの熱重量測定(TG)により得られたチャートである。

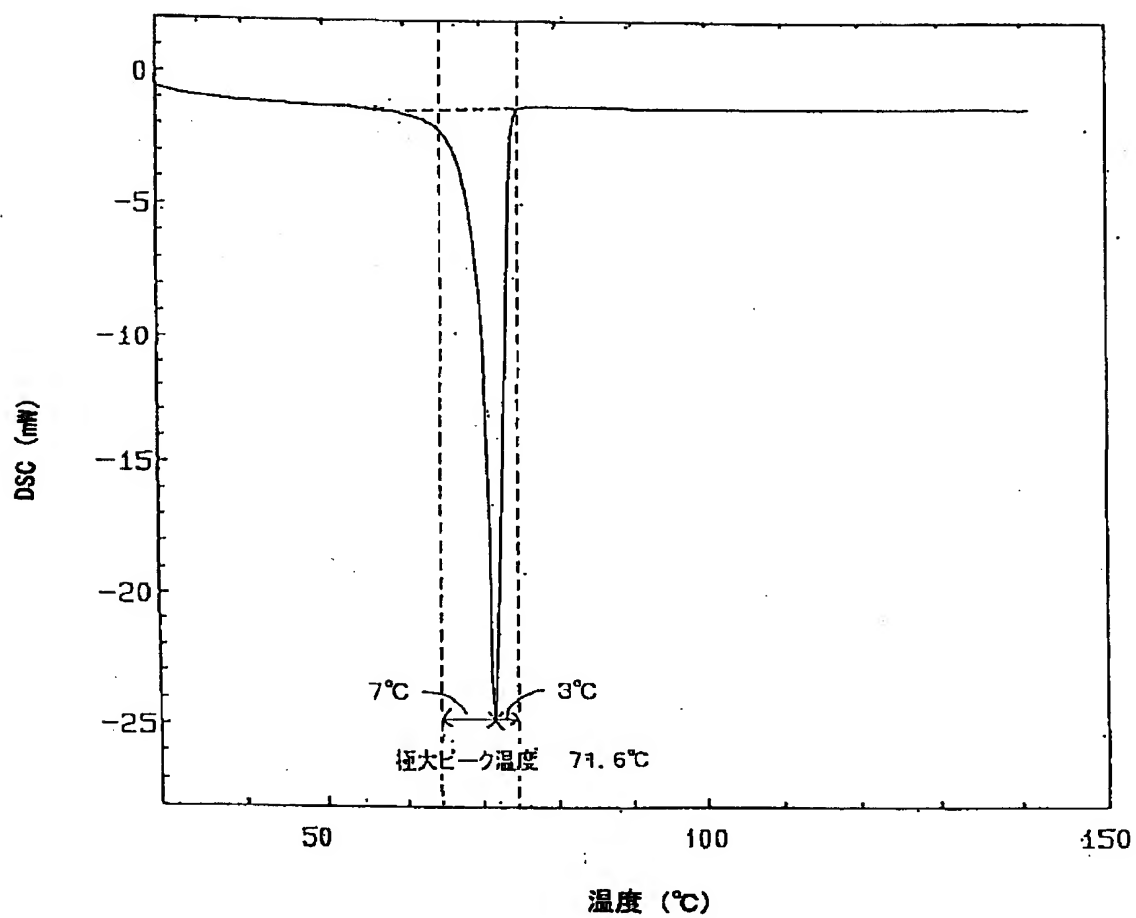
【図1】



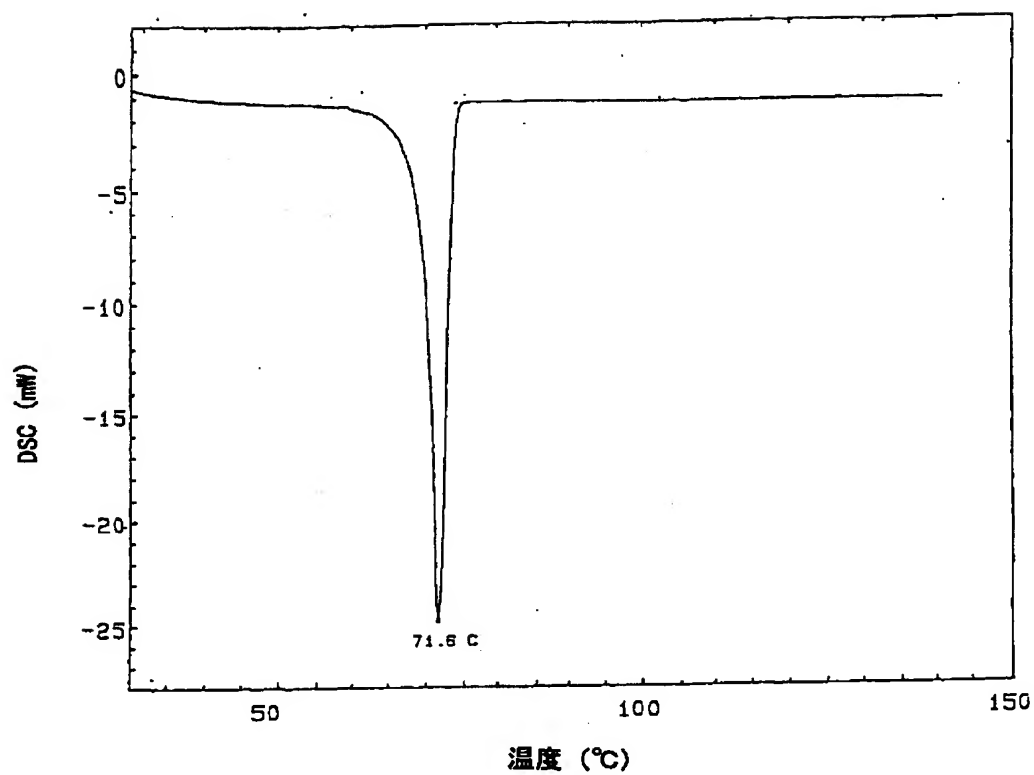
【図2】



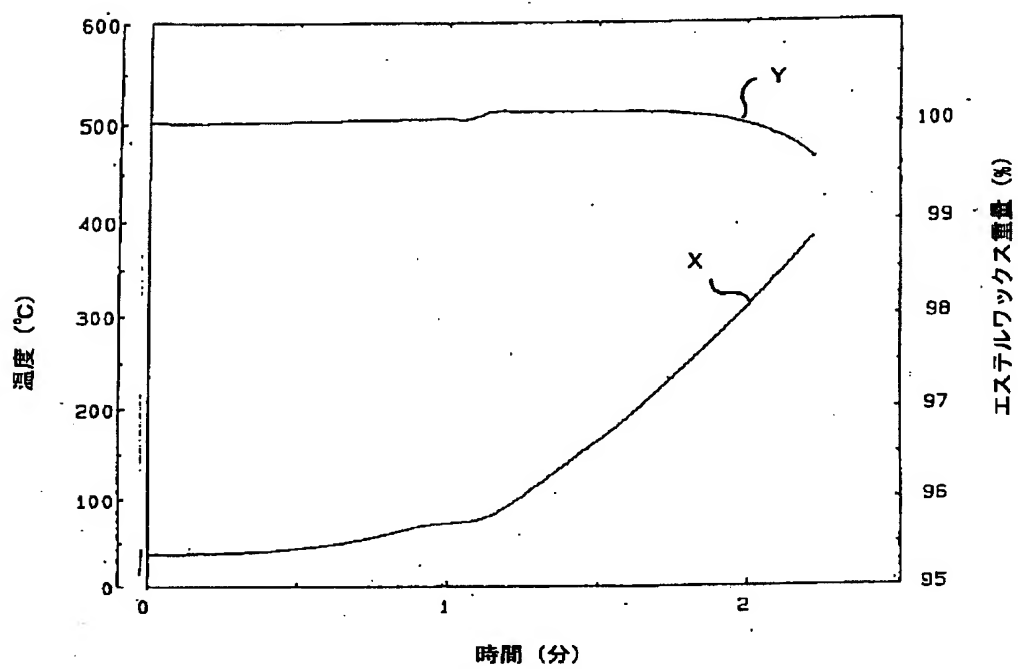
【図3】



【図4】

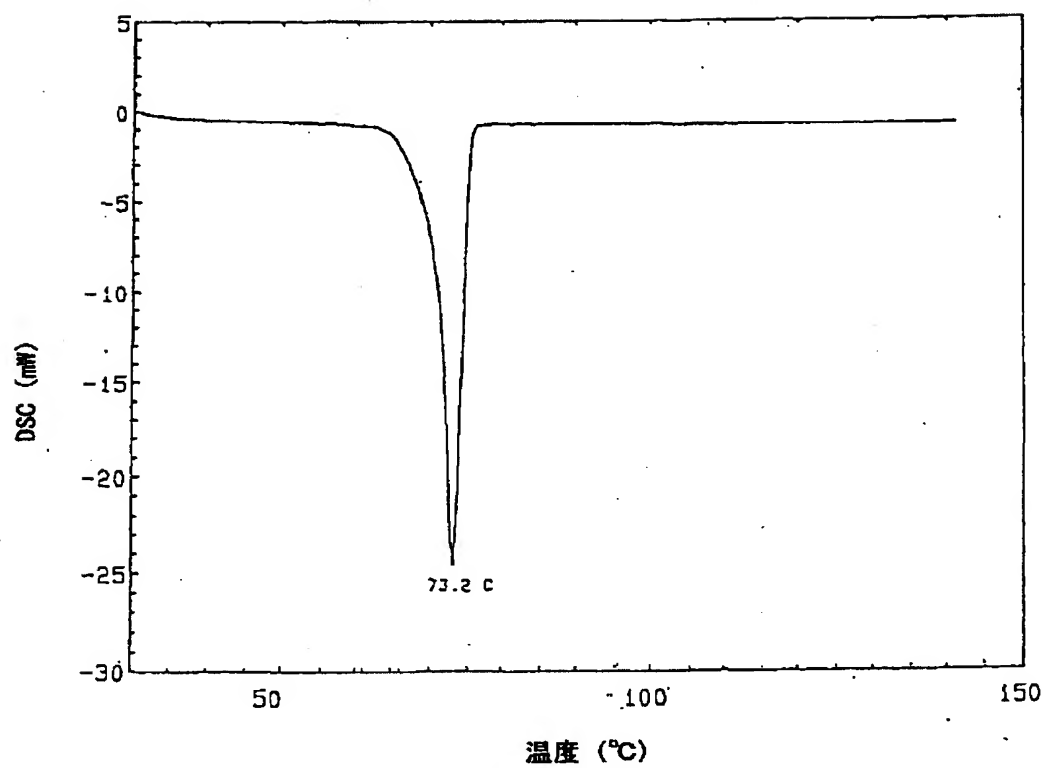


【図19】

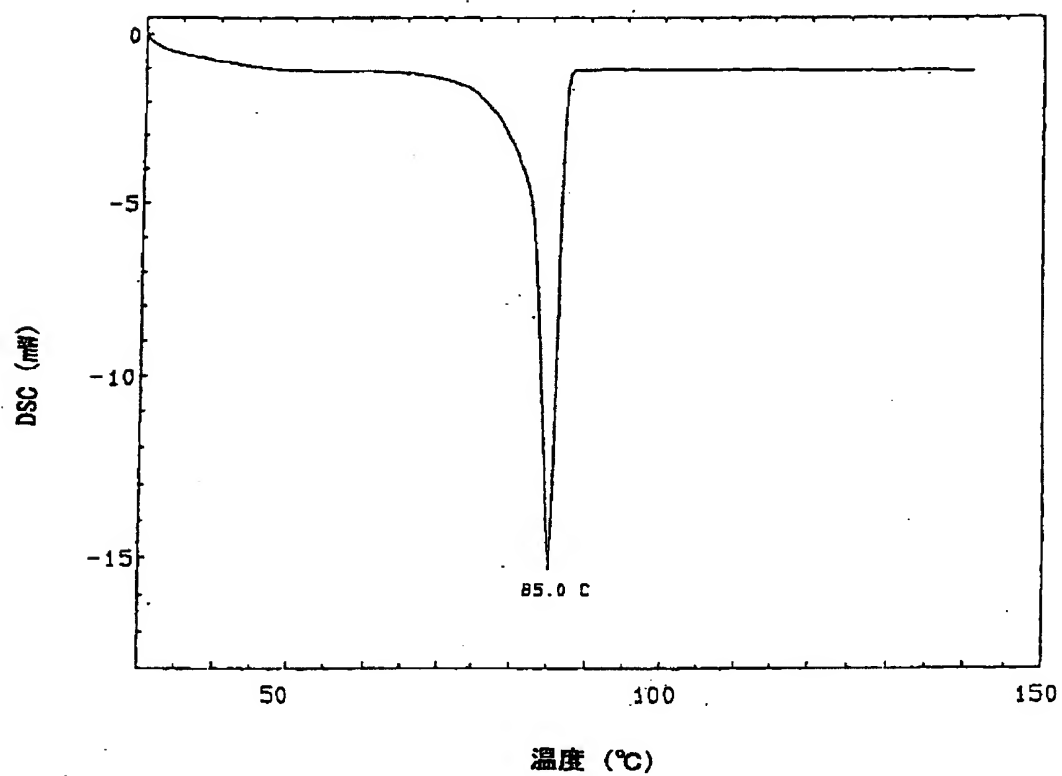




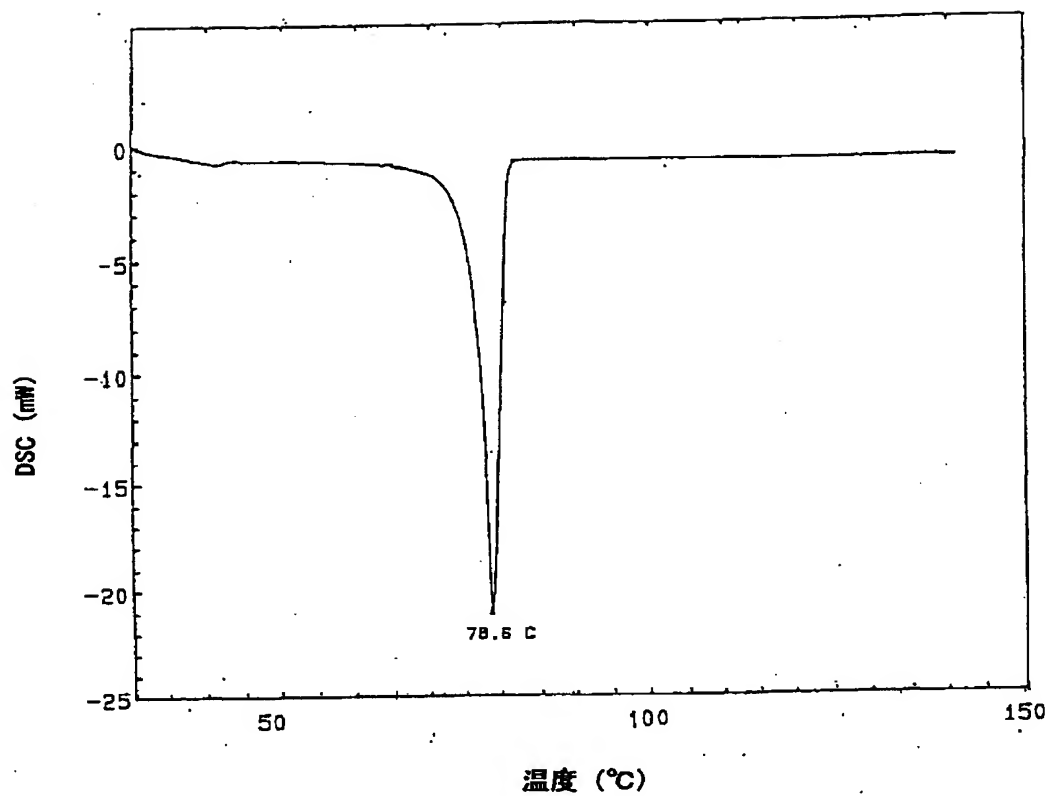
【図5】



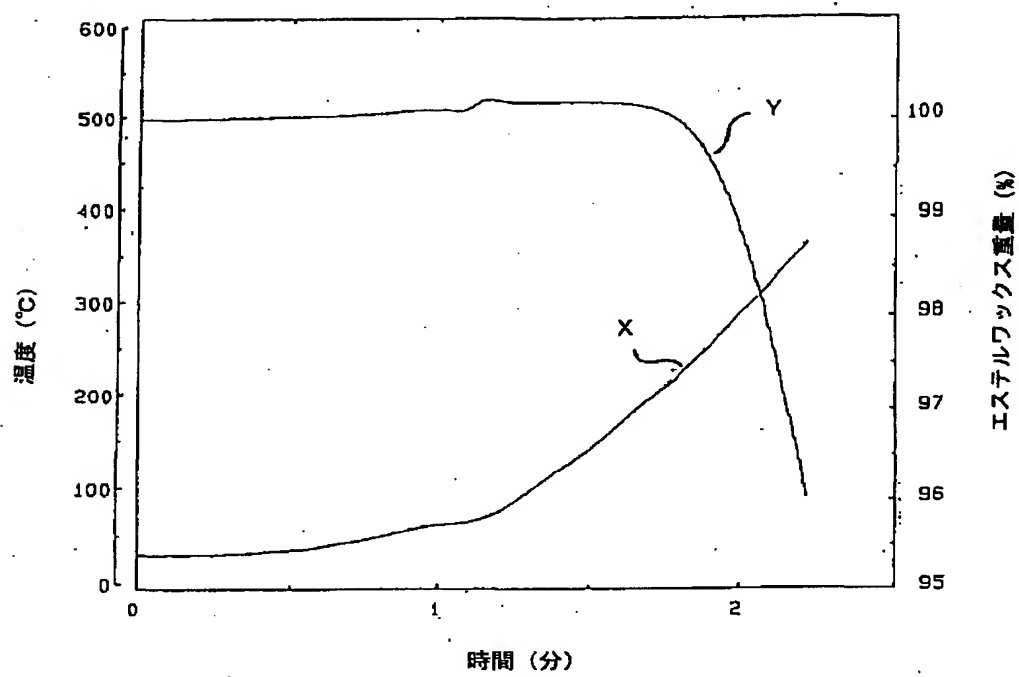
【図7】



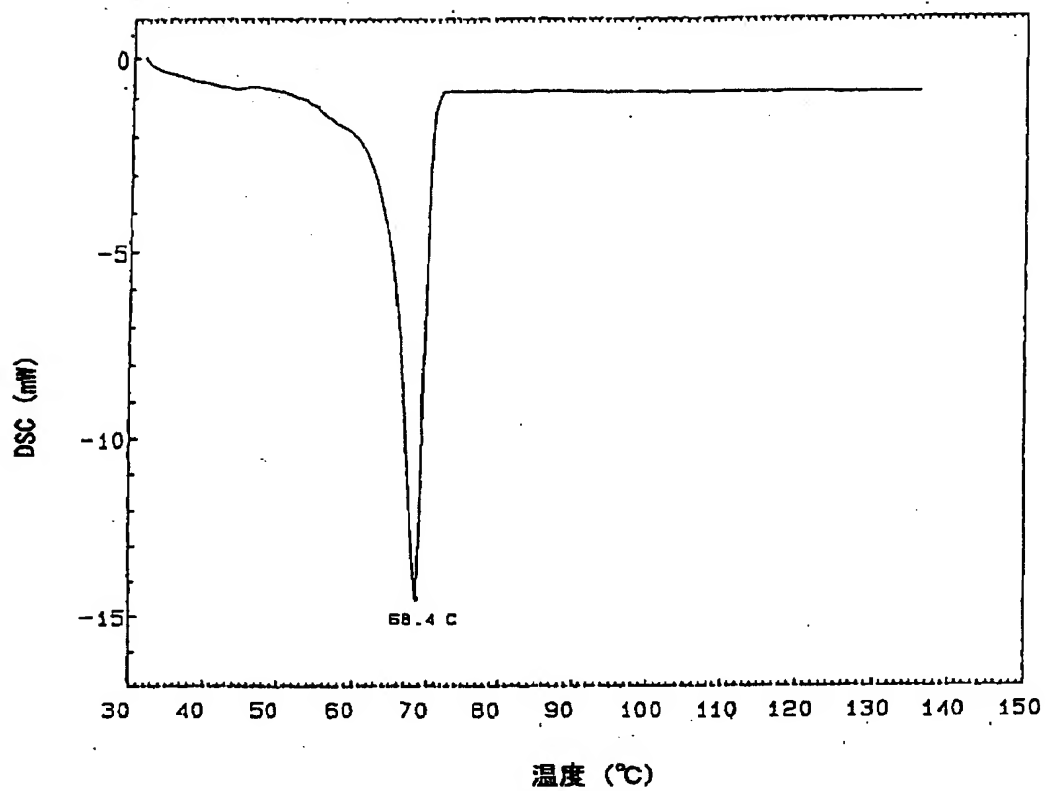
【図6】



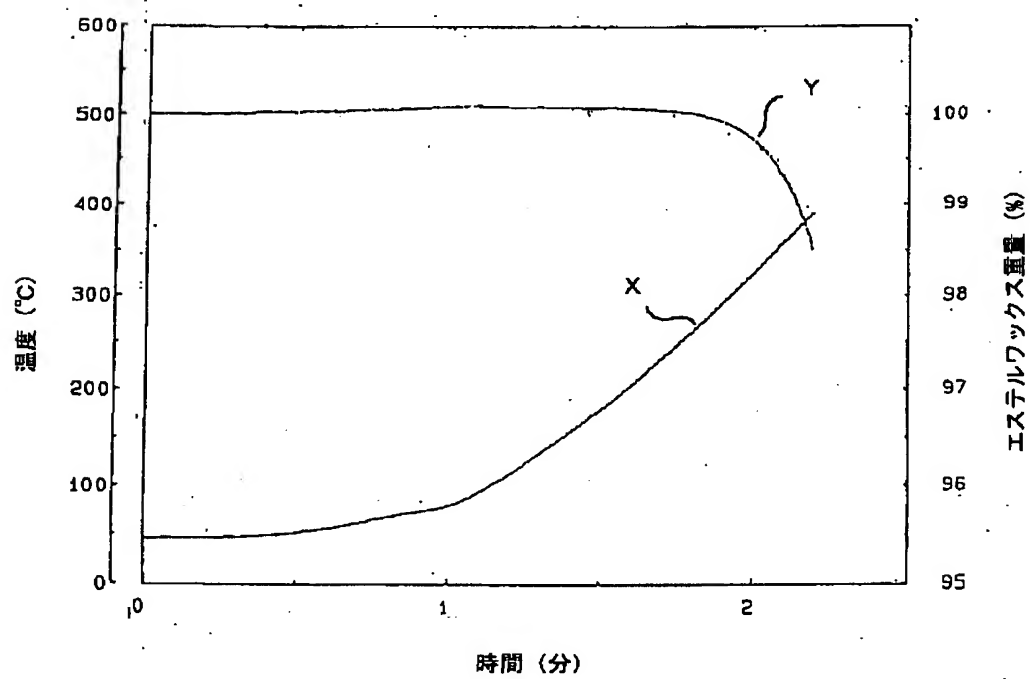
【図21】



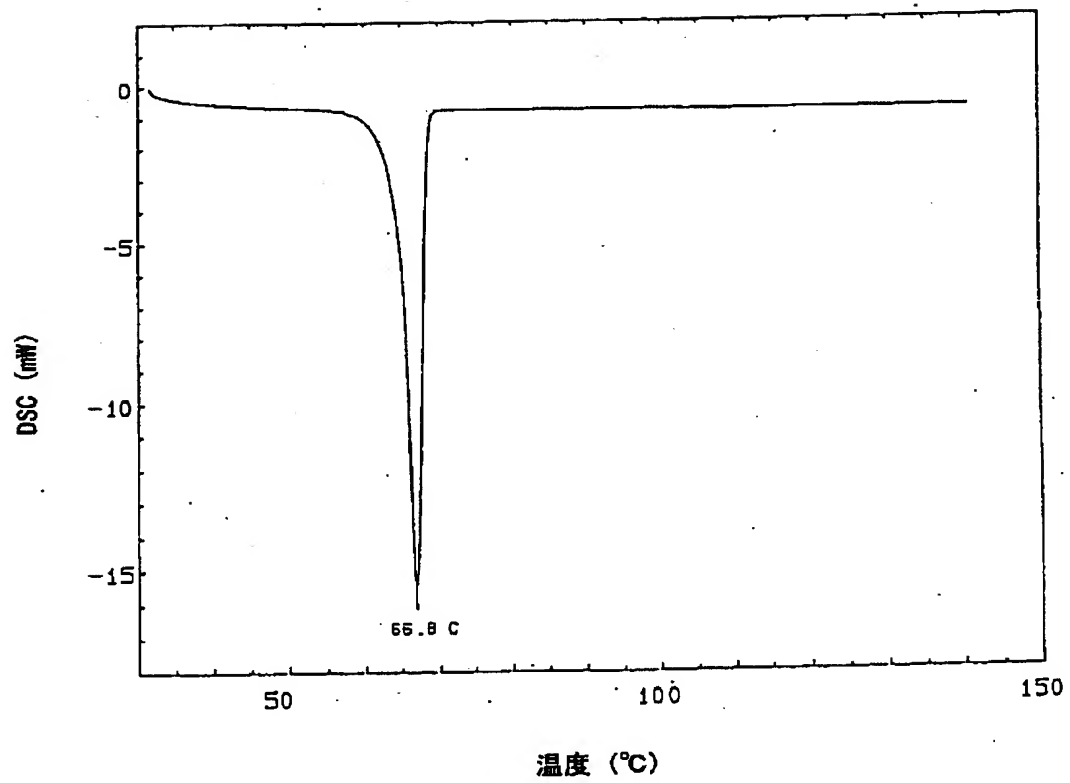
【図8】



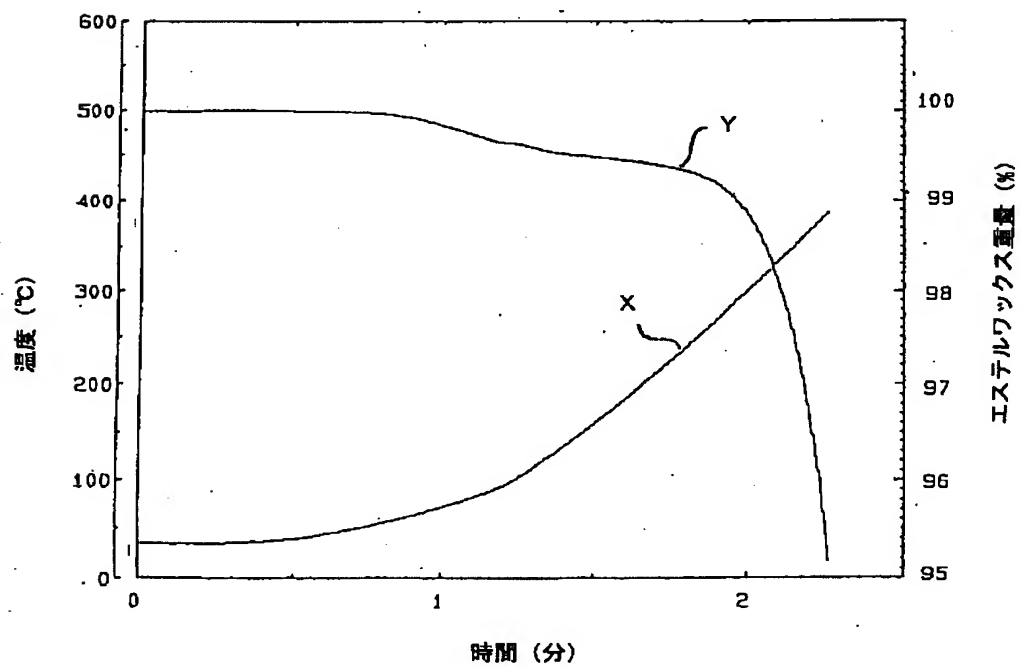
【図20】



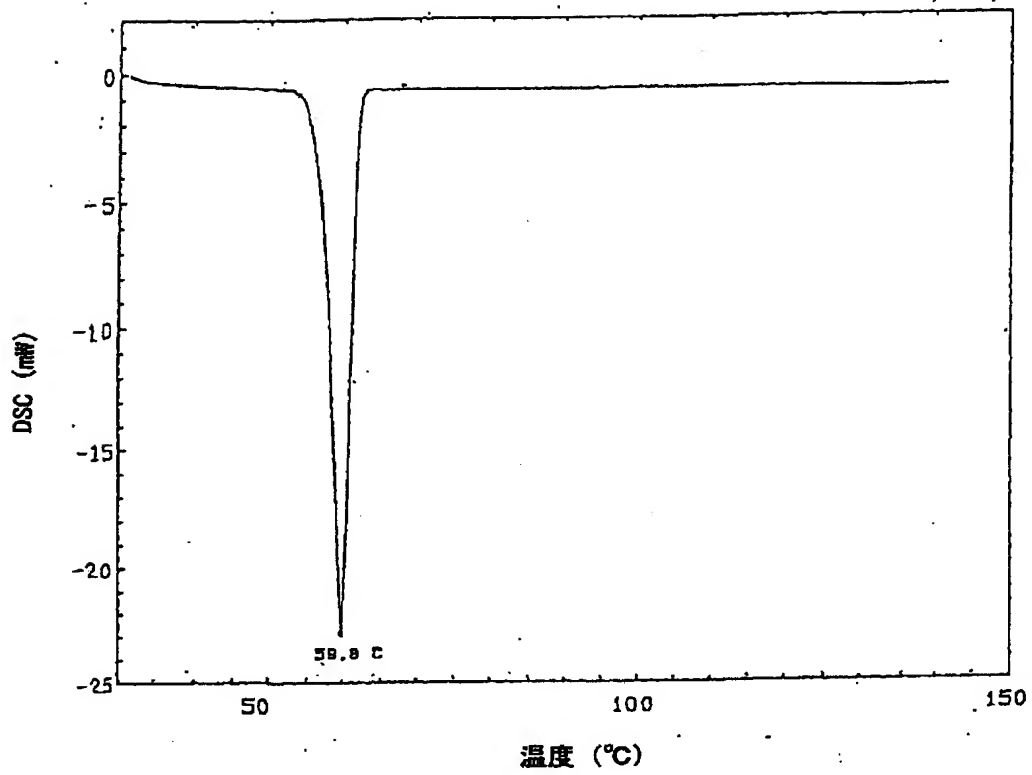
【図9】



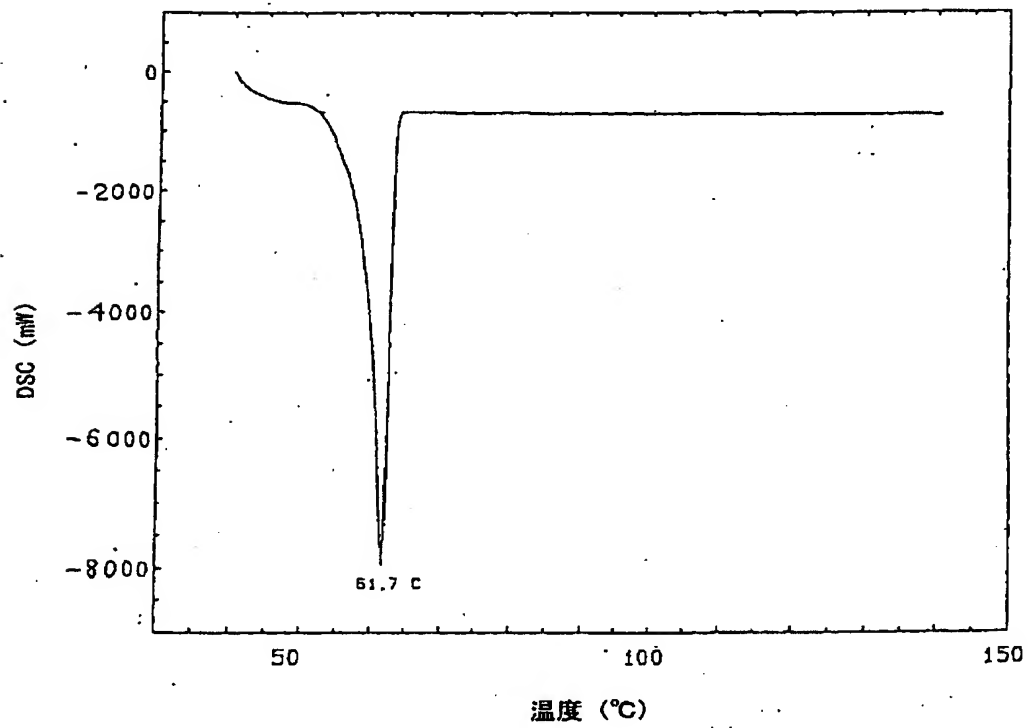
【図22】



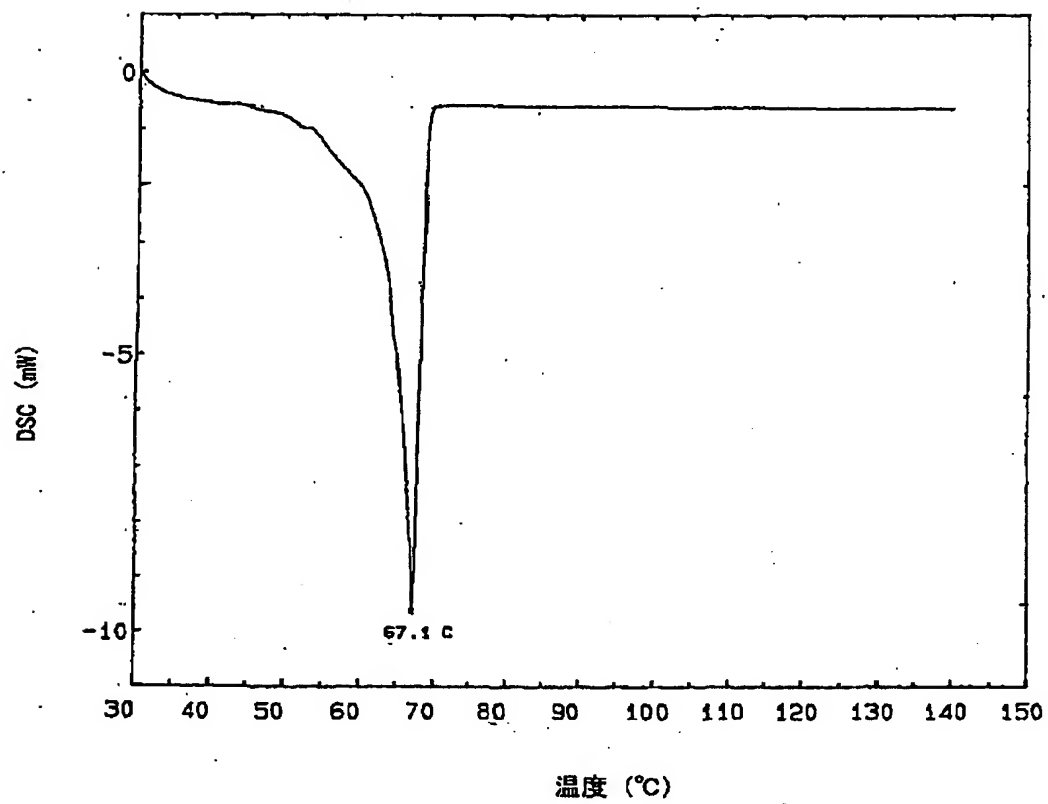
【図10】



【図11】

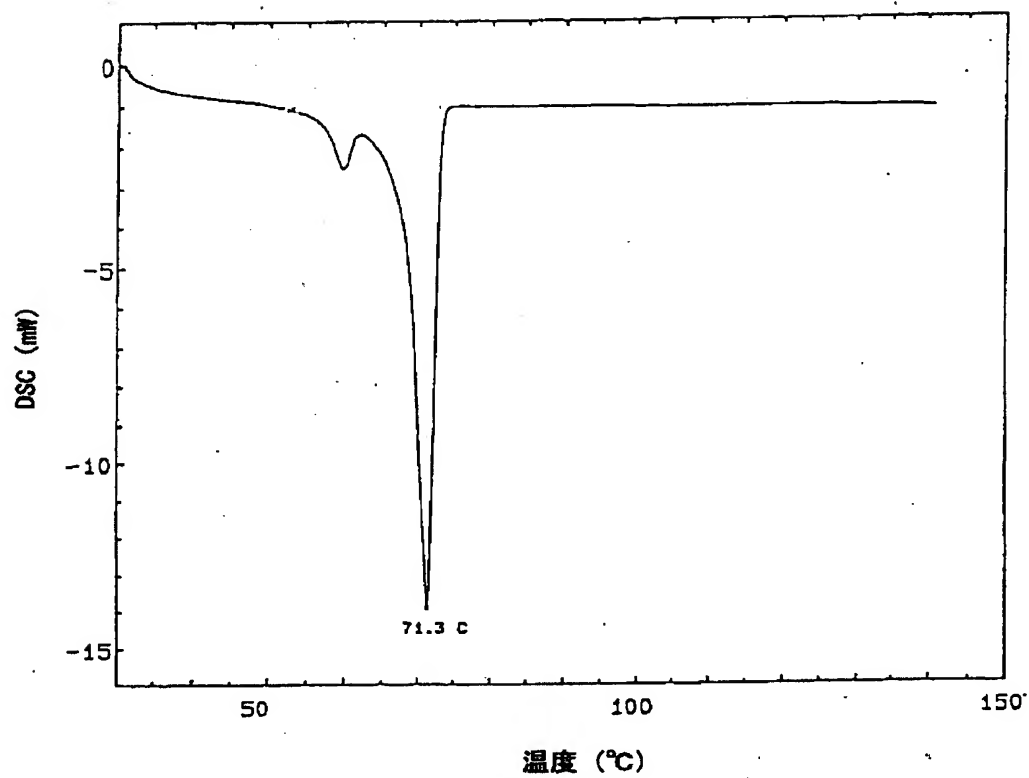


【図12】

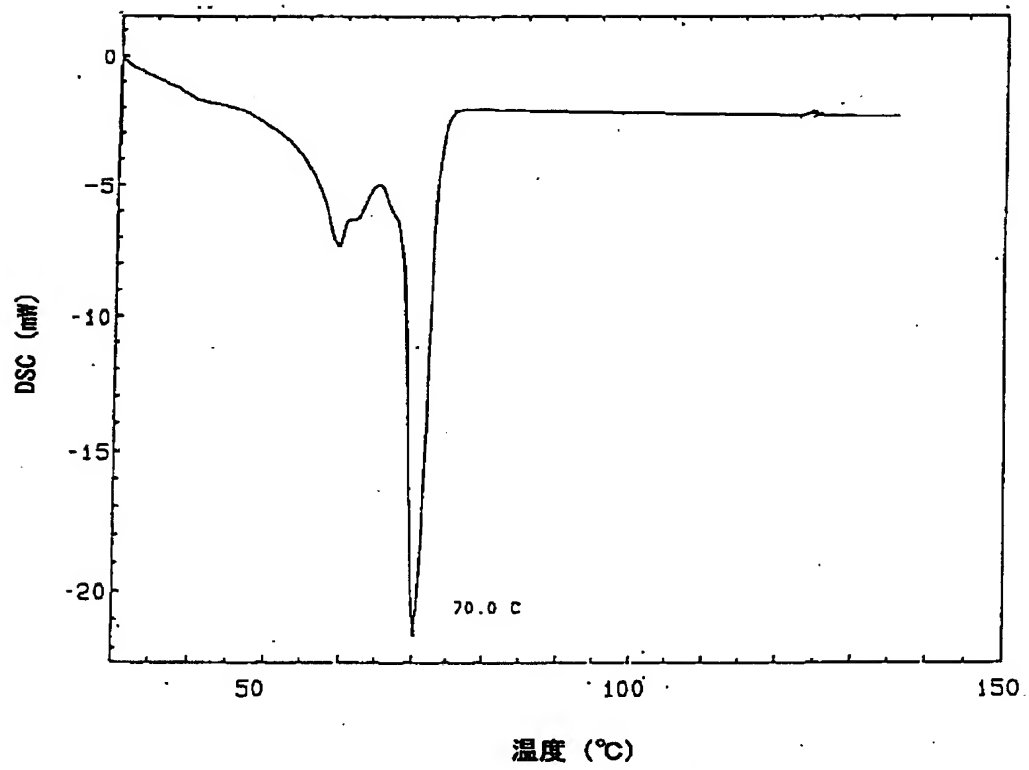




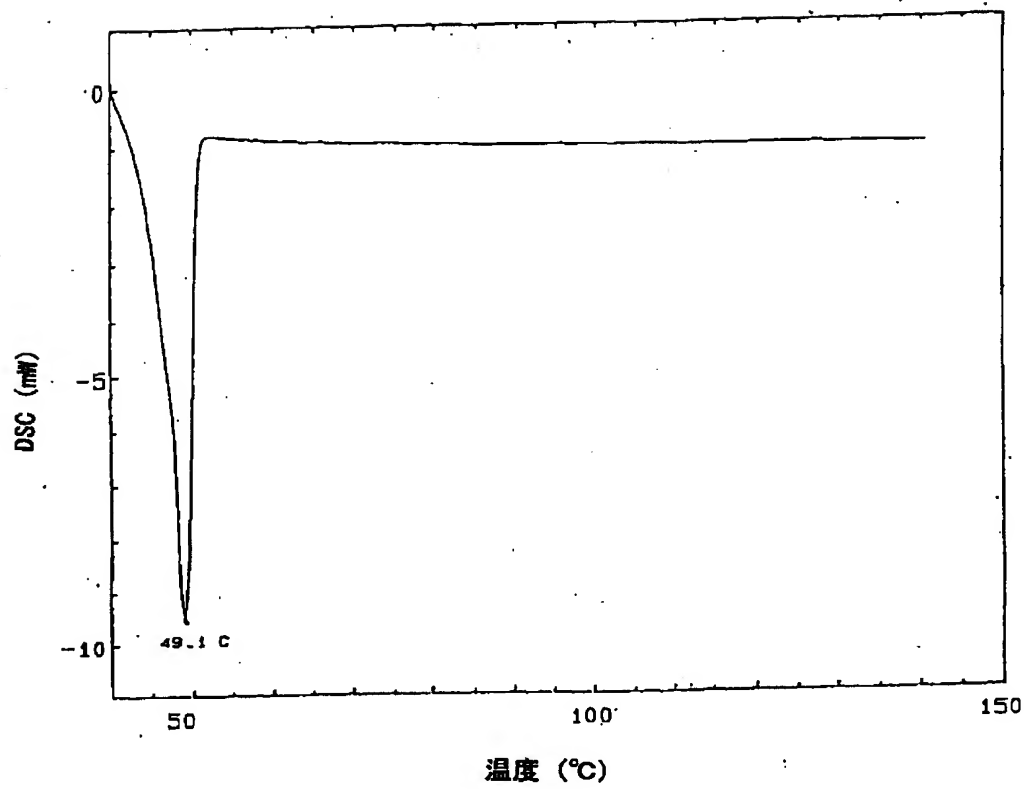
【図13】



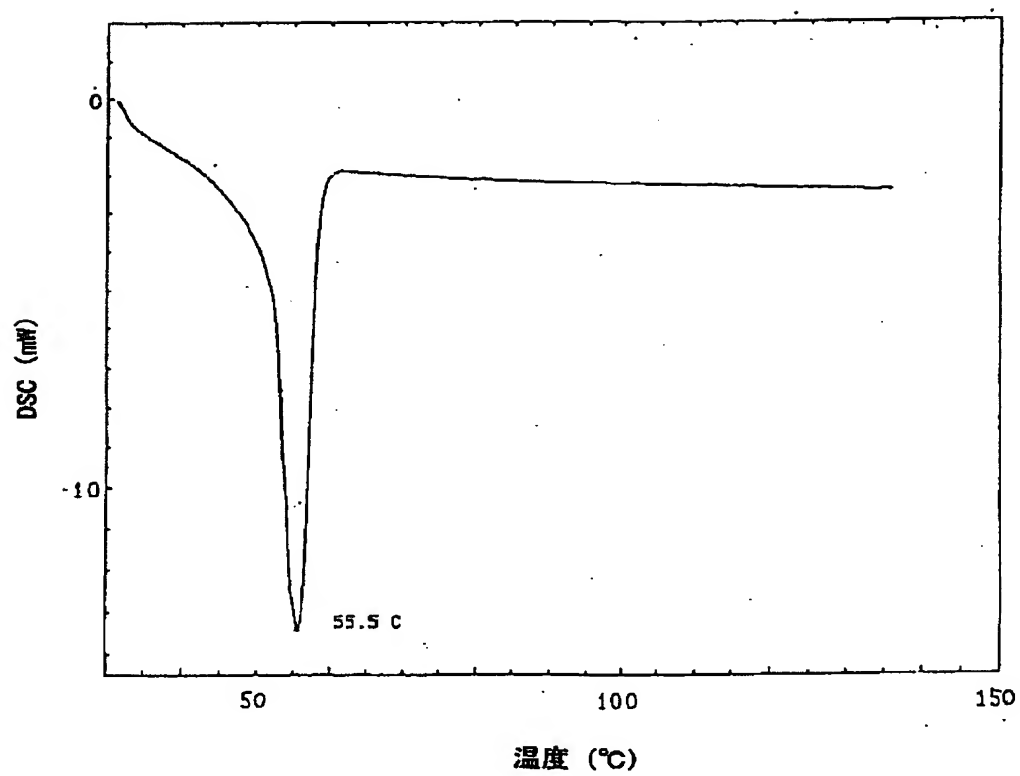
【図14】



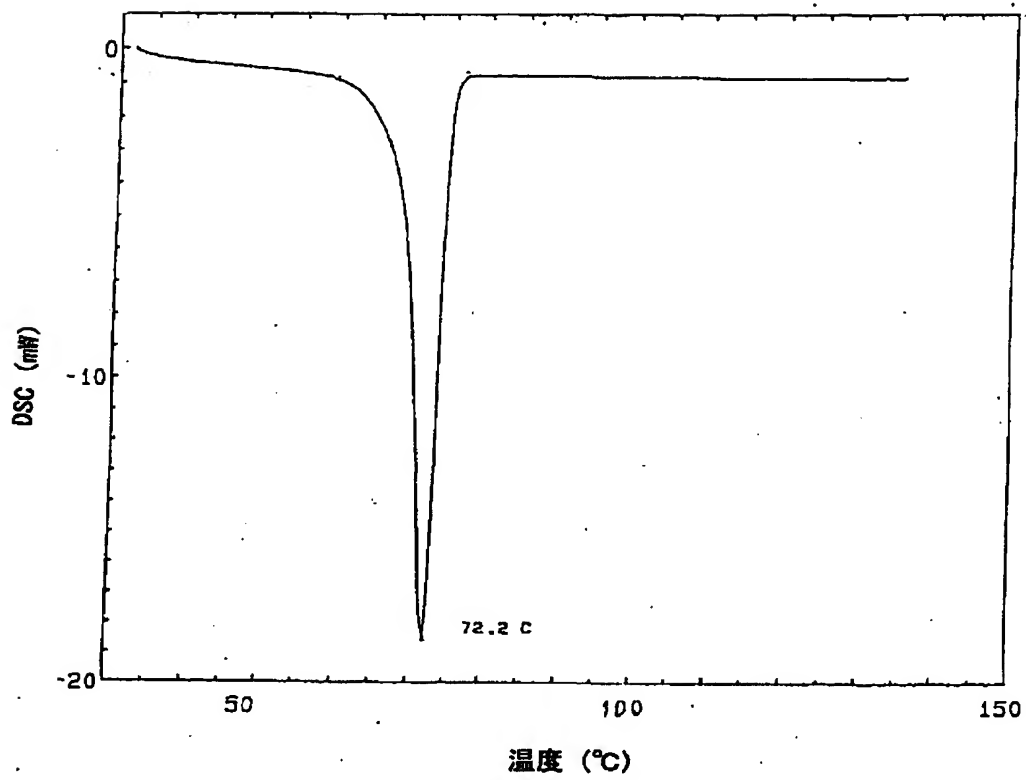
【図15】



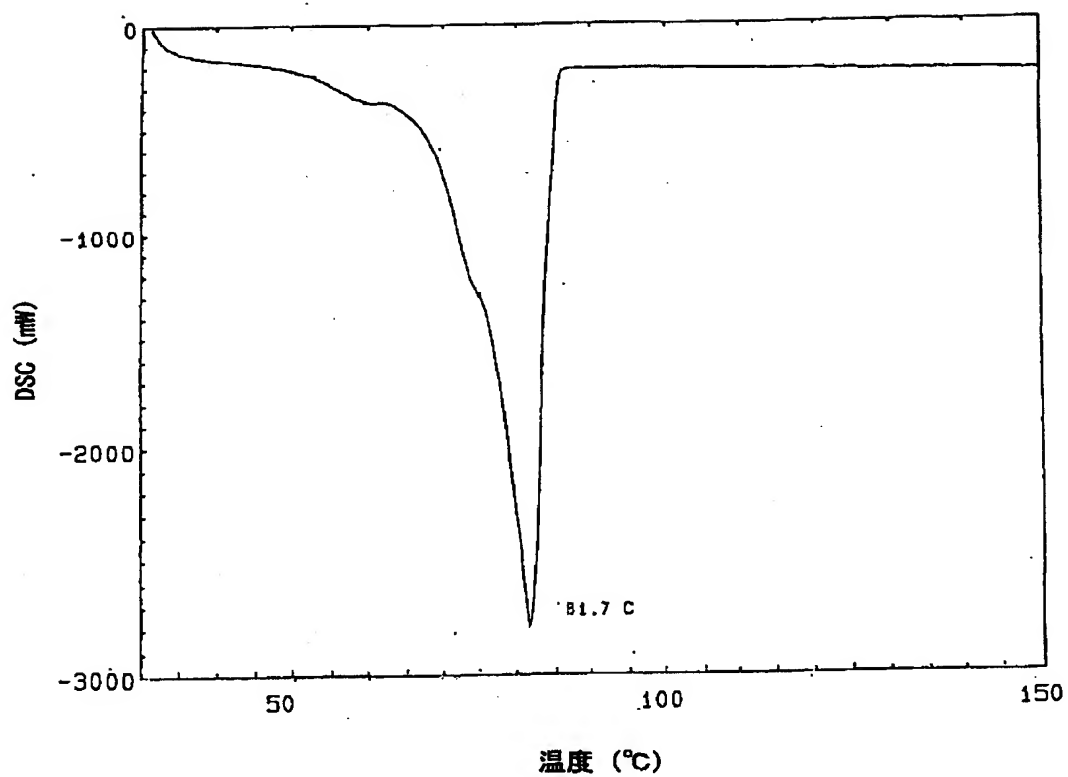
【図16】



【図17】



【図18】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H005 AA06 AB02 CA14 DA06 DA10  
EA03 EA10  
4H006 AA01 AA03 AB76 AB78 AB91  
AD30 BB11 BB31 BE10 BE11